

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 20 May 1999 (20.05.99)	
International application No.: PCT/JP98/04981	Applicant's or agent's file reference: Case No. 561
International filing date: 05 November 1998 (05.11.98)	Priority date: 07 November 1997 (07.11.97)
Applicant: KIMURA, Nobuo et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

02 April 1999 (02.04.99)

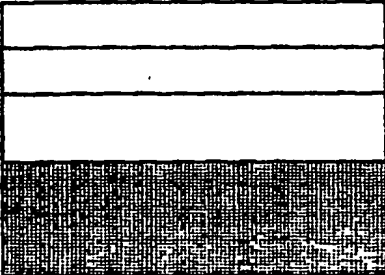
☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---





<p>(51) 国際特許分類 <b>B32B 15/08, 27/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO99/24253</b></p> <p>(43) 国際公開日 1999年5月20日 (20.05.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP98/04981</b></p> <p>(22) 国際出願日 1998年11月5日 (05.11.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/322247 1997年11月7日 (07.11.97) JP 特願平9/322248 1997年11月7日 (07.11.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 木村信夫(KIMURA, Nobuo)(JP/JP) 小野和男(ONO, Kazuo)(JP/JP) 〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba, (JP) 深山重道(FUKAYAMA, Shigemichi)(JP/JP) 〒432-8002 静岡県浜松市富塚町3777-6 Shizuoka, (JP) 片岡征之(KATAOKA, Masayuki)(JP/JP) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>岡部和次(OKABE, Kazuji) 古茂田義春(KOMODA, Yoshiharu)(JP/JP) 〒319-1541 茨城県北茨城市磯原町磯原1274 ニッソー樹脂株式会社内 Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: <b>METALLIC PLATE OR RESIN STRUCTURE HAVING PHOTOCATALYST-SUPPORTING FILM LAMINATED THERETO</b></p> <p>(54) 発明の名称 光触媒担持フィルムをラミネート加工してなる金属板又は樹脂構造物</p> <p>(57) Abstract A metallic or resinous material having excellent deodorant, antifouling, antibacterial, antifungal, and other effects which can be industrially efficiently provided by applying to a polymer resin film an adhesive coating fluid containing a silane coupling agent as a hardener, drying the coating to form an adhesive layer, applying a coating fluid for photocatalyst-layer formation, subsequently drying the coating to produce a photocatalyst-supporting film consisting of the polymer film and a photocatalyst layer deposited thereon through the adhesive layer, and laminating this photocatalyst-supporting film to the surface of a metallic plate or resin structure by heat pressing. The laminate may be processed into a complicated shape.</p> <div style="display: flex; align-items: center; margin-top: 20px;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>光触媒層 a</p> <p>接着層 b</p> <p>ベースフィルム c</p> <p>基体金属板 または樹脂基体 d</p> </div> </div> <div style="margin-top: 20px;"> <p>a ... PHOTOCATALYST LAYER</p> <p>b ... ADHESIVE LAYER</p> <p>c ... BASE FILM</p> <p>d ... METALLIC BASE PLATE OR RESIN BASE</p> </div>		



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> B32B15/08, B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> B32B15/08, B32B27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-1724, A (Titan Kogyo K.K.), 7 January, 1997 (07. 01. 97), Claims (Family: none)	1-22
A	JP, 9-57911, A (TOTO Ltd.), 4 March, 1997 (04. 03. 97), Claims (Family: none)	1-22
A	JP, 9-262481, A (Tao Inc.), 7 October, 1997 (07. 10. 97), Claims (Family: none)	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
2 February, 1999 (02. 02. 99)

Date of mailing of the international search report  
9 February, 1999 (09. 02. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



PCT

EP US

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 CASE NO. 561	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP98/04981	国際出願日 (日.月.年) 05.11.98	優先日 (日.月.年) 07.11.97
出願人(氏名又は名称) 日本曹達株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。





## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B32B15/08, B32B27/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B32B15/08, B32B27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-1724, A (チタン工業株式会社) 7. 1月. 1997 (07. 01. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	J P, 9-57911, A (東陶機器株式会社) 4. 3月. 1997 (04. 03. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	J P, 9-262481, A (株式会社タオ) 7. 10月. 1997 (07. 10. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 02. 99

国際調査報告の発送日

09.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鴨野 研一

4 F

7148

電話番号 03-3581-1101 内線 3431



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-262481

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
21/06			21/06	
37/02	3 0 1		37/02	3 0 1 B
B 3 2 B 9/00			B 3 2 B 9/00	A
C 0 1 G 23/04			C 0 1 G 23/04	Z
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 7 頁)				

(21)出願番号 特願平8-75543

(22)出願日 平成8年(1996)3月29日

(71)出願人 595165520

株式会社タオ

東京都渋谷区富ヶ谷1-52-1 KNビル  
3階

(71)出願人 594200910

株式会社田中転写

佐賀県西松浦郡有田町中部丙2351-231

(72)発明者 緒方 四郎

東京都渋谷区富ヶ谷1丁目52番1号 KN  
ビル3階 株式会社タオ内

(72)発明者 松井 義光

佐賀県西松浦郡有田町中部丙2351-231株  
式会社田中転写内

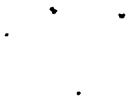
(74)代理人 弁理士 廣田 雅紀

## (54)【発明の名称】 光触媒体及びその製造法

## (57)【要約】

【構成】粉末状又はゾル状の酸化チタン等の光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルを、有機高分子樹脂等の基体にコーティング後乾燥・固化及び／又は焼結し、光触媒を基体上に坦持固定した光触媒体を製造する。その際、用途に応じて種々の混合割合のものを調製することができる。また、光触媒と共に自発型紫外線放射材または蓄光型紫外線放射材の素材からなる粒子あるいはこれらの放射材を混入した粒子を混合しておくことができる。また基体上に、アモルファス型過酸化チタンゾルを用いて第一層を設け、該第一層の上に光触媒からなる第二層を設けてなる光触媒体を製造する。

【効果】光触媒が有する光触媒機能を低下させることなく、光触媒を基体に坦持固定することができ、長期間にわたって使用可能な光触媒体の製造法を提供する。また、酸化チタンとアモルファス型過酸化チタンゾルを用いる場合は、その混合割合を変えることにより、種々の用途の製品への適用が可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光触媒を基体に担持固定してなる光触媒体の製造法であって、光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルとを用いることを特徴とする光触媒体の製造法。

【請求項 2】 光触媒として、酸化チタン粒子又は酸化チタン粉末を用いることを特徴とする請求項 1 記載の光触媒体の製造法。

【請求項 3】 光触媒として、酸化チタンゾルを用いることを特徴とする請求項 1 記載の光触媒体の製造法。

【請求項 4】 酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを 30 重量 % 以下の割合で混合した混合ゾルを用いることを特徴とする請求項 3 記載の光触媒体の製造法。

【請求項 5】 酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを 20～80 重量 % の割合で混合した混合ゾルを用いることを特徴とする請求項 3 記載の光触媒体の製造法。

【請求項 6】 酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを 70 重量 % 以上の割合で混合した混合ゾルを用いることを特徴とする請求項 3 記載の光触媒体の製造法。

【請求項 7】 基体上に、光触媒によって分解されない結着剤からなる第一層を設け、該第一層の上に、光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルとを用いて調製した第二層を設けることを特徴とする光触媒体の製造法。

【請求項 8】 基体上に、アモルファス型過酸化チタンゾルを用いて調製した光触媒機能を有さない第一層を設け、該第一層の上に、光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルとを用いて調製した第二層を設けることを特徴とする光触媒体の製造法。

【請求項 9】 第二層が、光触媒としての酸化チタン粒子又は酸化チタン粉末とアモルファス型過酸化チタンゾルとを用いて調製したものであることを特徴とする請求項 7 又は請求項 8 記載の光触媒体の製造法。

【請求項 10】 第二層が、光触媒として請求項 3 乃至請求項 6 のいずれか記載の混合ゾルを用いて調製したものであることを特徴とする請求項 7 又は請求項 8 記載の光触媒体の製造法。

【請求項 11】 第二層が、酸化チタンゾルを用いて調製したものであることを特徴とする請求項 8 記載の光触媒体の製造法。

【請求項 12】 酸化チタンゾルが、アモルファス型過酸化チタンゾルの 100℃以上の加熱処理により得られるものであることを特徴とする請求項 3 乃至請求項 6 及び請求項 10 乃至請求項 11 のいずれか記載の光触媒体の製造法。

【請求項 13】 基体表面及び／又は第一層に、ナトリウムイオンを存在させることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 12 のいずれか記載の光触媒体の製造方法。

【請求項 14】 光触媒粒子と共に、自発型紫外線放射材又は蓄光型紫外線放射材の素材からなる粒子、あるいはこれらの放射材を混入した粒子を用いることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 13 のいずれか記載の光触媒体の製造法。

【請求項 15】 自発型紫外線放射材又は蓄光型紫外線放射材が、使用する光触媒の励起波長の発光波長又は蓄光波長を有することを特徴とする請求項 14 記載の光触媒体の製造法。

10 【請求項 16】 請求項 1 乃至請求項 15 のいずれか記載の方法により製造された光触媒体。

【請求項 17】 基体が、有機高分子樹脂からなる請求項 16 記載の光触媒体。

【請求項 18】 酸化チタン粒子又は酸化チタン粉末とアモルファス型過酸化チタンゾルとを含有してなる光触媒組成物。

【請求項 19】 酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとを含有してなる光触媒組成物。

## 【発明の詳細な説明】

20 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、優れた光触媒機能を有する光触媒体及びその製造法並びにそれらに使用する光触媒組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体にそのバンドギャップ以上のエネルギーを有する波長の光を照射すると、酸化還元反応が生じる。このような半導体を光触媒半導体、あるいは単に光触媒という。光触媒は、粉末状で溶液に懸濁させて用いられる場合と、何らかの基体上に担持した形で使用される場合がある。光触媒活性という見地から見ると、その表面積の大きさから一般に前者の方がより活性であるが、実用的な見地からすると、その取り扱い易さからいって、前者より後者の方を採用せざるを得ない場合が多い。基体上に光触媒を担持させるには、基体上で光触媒粒子を高温で焼結させ担持させたりする方法が採用されている。また、ある種のフッ素系のポリマーをバインダーとして用い光触媒を基体に担持する方法も提案されている。例えば、特開平 4-284851 号公報には、光触媒粒子とフッ素系ポリマーとの混合物を積層・圧着する方法が、特開平 4-334552 号公報には、光触媒粒子をフッ素系ポリマーに熱融着する方法が記載されている。また、特開平 7-171408 号公報には、水ガラス等の無機系及びシリコン系ポリマー等の有機系からなる難分解性結着剤を介して光触媒粒子を基体上に接着させる方法並びに基体上に難分解性の結着剤を第一層として設け、その第一層の上に難分解性の結着剤と光触媒粒子とからなる第二層を設ける光触媒体の製造法が記載されている。さらに、特開平 5-309267 号公報光触媒粉末の担持固定化材として金属酸化物ゾルより生成する金属酸化物を用いる方法が記載され、金属酸化物

30  
40  
50



11

のゾルは、ゾルゲル法で採用されるような金属のアルコキシド、アセチルアセトネート、カルボキシレートなどの金属有機化合物や、四塩化チタンといった塩化物のアルコール溶液を酸あるいはアルカリ触媒存在下加水分解して得られる旨の記載がある。

#### 【0003】

【発明が解決すべき課題】最近、光触媒を用いて、日常の生活環境で生じる有害物質、悪臭成分、油分などを分解・浄化したり、殺菌したりする試みがあり、光触媒の適用範囲が急速に拡大している。これに伴い、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させる方法が求められている。特に、光触媒機能に優れた酸化チタンゾルを光触媒として使用する場合、基体へのバインダー機能が弱いことから、その付着性の改良が特に求められていた。しかしながら、前記の従来技術の方法では、接着強度が十分ではなく、長期間にわたって担持することができるものが少なく、接着強度を高め長期間担持できるものを作ろうとすると、逆に光触媒機能が低下するという問題があった。有機高分子樹脂からなる基体を用いる場合においては、アナターゼ型に比べてその光触媒機能が弱いといわれているルチル型の酸化チタンであっても、光触媒反応が進行し、有機高分子樹脂自体の光化学反応と相俟って、長期間の使用により劣化分解する。また、基体として有機高分子系樹脂を使用する場合には、シリカゾル等であらかじめコーティングすることが考えられていたが、シリカゾルが凝集・乾燥の過程で、割れや空孔が発生し、バインダーとしての性能上問題があった。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させる方法について探索した結果、アモルファス型過酸化チタンゾルをバインダーとして使用すると意外にも、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させることができることを見だし、本発明を完成させた。

【0005】すなわち本発明は、光触媒を基体に担持固定してなる光触媒体の製造法であって、酸化チタン等の光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルとを用いる光触媒体の製造法、基体上に、アモルファス型過酸化チタンゾルを用いて調製した光触機能を有さない第一層を設け、該第一層の上に、光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルとを用いて調製した第二層を設けてなる光触媒体の製造法、及び、これらの方法により製造される光触媒体、並びに、その製造に用いられる光触媒組成物に関する。

【0006】本発明において用いられるアモルファス型

過酸化チタンゾルは、例えば次のようにして製造することができる。四塩化チタン $TiCl_4$ のようなチタン塩水溶液に、アンモニア水ないし水酸化ナトリウムのような水酸化アルカリを加える。生じる淡青味白色、無定形の水酸化チタン $Ti(OH)_4$ はオルトチタン酸 $H_4TiO_4$ とも呼ばれ、この水酸化チタンを洗浄・分離後、過酸化水素水で処理すると、本発明のアモルファス形態の過酸化チタン液が得られる。このアモルファス型過酸化チタンゾルは、 $pH 6.0 \sim 7.0$ 、粒子径 $8 \sim 20 nm$ であり、その外観は黄色透明の液体であり、常温で長期間保存しても安定である。また、ゾル濃度は通常 $1.40 \sim 1.60\%$ に調整されているが、必要に応じてその濃度を調整することができ、低濃度で使用する場合は、蒸留水等で希釈して使用する。

【0007】また、このアモルファス型過酸化チタンゾルは、常温ではアモルファスの状態で未だアナターゼ型酸化チタンには結晶化しておらず、密着性に優れ、成膜性が高く、均一でフラットな薄膜を作成することができ、かつ、乾燥被膜は水に溶けないという性質を有している。なお、アモルファス型の過酸化チタンのゾルを $100^\circ C$ 以上で加熱すると、アナターゼ型酸化チタンゾルになり、アモルファス型過酸化チタンゾルを基体にコーティング後乾燥固定したものは、 $250^\circ C$ 以上の加熱によりアナターゼ型酸化チタンになる。

【0008】本発明において使用しうる光触媒としては、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CdS$ 、 $CdO$ 、 $CaP$ 、 $InP$ 、 $In_2O_3$ 、 $CaAs$ 、 $BaTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $SnO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $NiO$ 、 $Cu_2O$ 、 $SiC$ 、 $SiO_2$ 、 $MoS_2$ 、 $MoS_3$ 、 $InPb$ 、 $RuO_2$ 、 $CeO_2$ などを挙げることができるが、これらの中でも酸化チタンが好ましく、酸化チタンは粒子状又は粉末状の形態で、あるいはゾル状の形態で使用する。

【0009】ゾル状の酸化チタン、すなわち酸化チタンゾルは、上記のように、アモルファス型過酸化チタンゾルを $100^\circ C$ 以上の温度で加熱することにより製造できるが、酸化チタンゾルの性状は加熱温度と加熱時間とにより多少変化し、例えば $100^\circ C$ で6時間処理により生成するアナターゼ型の酸化チタンゾルは、 $pH 7.5 \sim 9.5$ 、粒子径 $8 \sim 20 nm$ であり、その外観は黄色懸濁の液体である。この酸化チタンゾルは、常温で長期間保存しても安定であるが、酸や金属水溶液等と混合すると沈殿が生じることがあり、また、 $Na$ イオンが存在すると光触媒活性や耐酸性が損なわれる場合がある。また、ゾル濃度は通常 $2.70 \sim 2.90\%$ に調整されているが、必要に応じてその濃度を調整して使用することもできる。光触媒としては上記の酸化チタンゾルを用いるのが望ましいが、市販の「ST-01」（石原産業株式会社製）や「ST-31」（石原産業株式会社製）をも使用しうる。





【0010】本発明において、基体としては、セラミックス、ガラスなどの無機材質、プラスチック、ゴム、木、紙などの有機材質、並びにアルミニウム、鋼などの金属材料のものをを用いることができる。これらの中でも特に、アクリロニトリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネイト樹脂、メチルメタクリレート樹脂（アクリル樹脂）、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等の有機高分子樹脂材への適用が優れた効果を発揮する。また、その大きさや形には制限されず、ハニカム状、ファイバー状、濾過シート状、ビーズ状、発砲状やそれらが集積したものでもよい。さらに、紫外線を通過する基体であればその内面に光触媒体を適用できるし、また塗装した物品にも適用しうる。

【0011】本発明において、光触媒によって分解されない結着剤とは、例えば前記特開平7-171408号公報に記載されているような、水ガラス、コロイダルシリカ、セメント等の無機系及びフッ素系ポリマー、シリコン系ポリマー等の有機系、からなる光触媒によって分解されにくい結着剤を意味する。

【0012】次に、本発明の光触媒体を製造するための組成物の調製にはいくつかの方法がある。まず、酸化チタン粉末をアモルファス型過酸化チタンゾルに均一に懸濁させたものを用いる方法を挙げることができる。均一に混濁させるため、機械的攪拌後超音波を使用することが有利である。

【0013】次に、前記の酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとを混合し、混合ゾルを調製する。両者の混合割合は、本発明の光触媒体が適用される製品部位や機器の使用条件により決定されるが、その際、該混合ゾルを用いて調製された光触媒体の基体への付着性、成膜性、耐食性、化粧性等が考慮される。そして、概略次の3つの区分に分けることができる。人が接触する、もしくはその可能性が高く、視覚的にも化粧性を必要とする、例えば、内装タイル、衛生陶器、各種ユニット製品、食器、建築内外装材、自動車内装材等。

人が接触することはないが、視覚的に化粧性を必要とする、例えば、照明器具、地下道、道路、トンネル、土木資材、電気器具外装パネル等。

通常、人が接触・視覚することはないが、光触媒機能に基づく有機物の分解機能や半導体金属自体のもつ性質を利用する、浄化槽、各種排水処理装置、湯沸器、風呂釜、空調機器、レンジフード内部、その他機器内に組み込まれた部材等。

そして、上記の区分には、酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを30重量%以下の割合で混合した混合ゾルを用いて成膜した光触媒体が好適であり、これを用いた製品は、日常生活における殺菌や汚染防止、残留臭気分解には十分であり、かつ、膜表面は硬く、掃除等による磨耗や雑

物の付着がなく、接触による指紋等も付きにくいことがわかった。また、上記区分に属する、例えば浄化槽では、最終排水処理水の残留有機物（BOD）値を下げるために、高い光触媒活性が、使用される光触媒体として要求される最も重要な性能であり、これには酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを70重量%以上の割合で混合した混合ゾルを用いて成膜した光触媒体が最適であることがわかった。この光触媒体は化粧性は劣るが、この区分のものは人が通常接触・視覚しないものであり、また多少の残留物が付着するという問題点も、定期的な除去・清掃により解決できることがわかった。さらに、上記区分には、酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを20～80重量%の割合で混合した混合ゾルを用いて成膜した光触媒体が適していることがわかった。この光触媒体は、硬度、雑物の付着性、光触媒活性等において、前二者の中間の性質を示す。

【0014】基体に酸化チタンゾル、アモルファス型過酸化チタンゾル、混合ゾル等を塗布したり、吹き付けたりしてコーティングするには、例えば、ディッピング、吹付スプレー、塗布等の公知の方法が利用できる。コーティングに際しては、複数回塗布を繰り返すとよい場合が多い。

【0015】前記のようにして塗布あるいは吹き付けたりしてコーティングした後、乾燥させ、固化させて本発明の光触媒体を得ることができるが、200℃～400℃前後で焼結して固化保持させることもできる。また、酸化チタンの光触媒機能はナトリウムイオンによって低下することから、基体として光触媒によって分解を受けやすい有機高分子樹脂を使用する場合は、コーティングに先立って、水酸化ナトリウム溶液等ナトリウムイオンを含有する物質で樹脂表面をクリーニングする等してナトリウム源を存在させておくのが有利である。なお、アモルファス型過酸化チタンゾルを第一層として用いる場合は、250℃以上に加熱すると、アナターゼ型酸化チタンの結晶となり光触媒機能が生じるので、それより低温、例えば80℃以下で乾燥固化させる。また、この場合、上記と同様な理由から過酸化チタンゾルにナトリウムイオンを添加しておくこともできる。

【0016】成形前に、光触媒と共に、自発型紫外線放射材または蓄光型紫外線放射材の素材からなる粒子あるいはこれらの放射材を混入した粒子を混合しておくことができる。自発型紫外線放射材（自発型発光セラミック）は、内部のエネルギーを消費して自ら発光する材で、ラジウムやプロメチウムの放射崩壊を利用しており、発光に紫外線領域を有している。なお、現状ではこのような成分を含む岩石の精製粉末を固めたものを再度粉碎した破砕粒子を利用する。蓄光型紫外線放射材（蓄光型発光セラミック）は、外部のエネルギーを取り込



み、その分を放出しながら発光する材で、発光に紫外線領域を有している。「ルミノバ」(商品名 株式会社根本特殊化学)、「キプラス」(商品名 株式会社ネクスト・アイ)が市販されている。これらは、高純度のアルミナ、炭酸ストロンチウム、ユウロピウム、ジスプロシウムなどの成分を含んだストロンチウムアルミネート( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ )を主成分とするものである。吸収スペクトルの最大点は360nmにあり、粒径は20 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ である。しかし、粉碎前の破砕した状態のものをそのまま破砕粒子として得ることもできる。なお、これら市販品の中で、湿気を吸収すると性能が大きく低下してしまうもの場合には、あらかじめガラスやポリカーボネートのような透明な有機高分子樹脂中に封入して用いることもできるし、また、基体中に混入することや基体表面に貼付して使用することもできる。

【0017】このような自発型発光セラミックや蓄光型発光セラミックの粒子あるいはこれらセラミックの微粒子を混入して成形した粒子(以下、混入粒子と呼ぶ)を光触媒に混合して光触媒体を調製すると、光触媒体に対する紫外線の照射が中断されても、自発型発光セラミック粒子から放射される紫外線、あるいは、蓄光型発光セラミックの粒子がそれまでに蓄積したエネルギーを消費して発する紫外線によって、光触媒体の光触媒半導体が励起され、光触媒機能を持続する。また、自発型発光セラミックや蓄光型発光セラミックの粒子は、通常緑とか青あるいは橙色の可視光線も発するので、これを利用して装飾や暗闇での案内に用いることができる。

【0018】また、光触媒半導体は、その組成を調整(無機顔料や金属の添加)したり、製造過程での熱処理を調整することによって、触媒機能の発揮に必要とする紫外線の波長(吸収帯)、すなわち励起波長を変えることができる。例えば、 $\text{TiO}_2$ に $\text{CrO}_3$ を少量添加すると長波長側に吸収帯が変位する。これによって光触媒体側を自発型紫外線放射材または蓄光型紫外線放射材の発光スペクトル特性に合わせることができ、供給される紫外線の波長に合わせた光触媒半導体を選択することができる。

【0019】他方、これとは逆に、自発型紫外線放射材または蓄光型紫外線放射材の発光スペクトル特性を光触媒半導体の励起波長に合わせることもできる。例えば、酸化チタンの励起波長は180nm~400nmであるが、それに見合う蓄光型紫外線放射材で現在市販されているものはない。市販されている長時間残光する蓄光セラミックとしては、根本特殊化学株式会社の「N夜光」があり、残光時間は1000分を超えるものもある。これは炭酸ストロンチウムや炭酸カルシウムを主原料にアルミナを加え賦活剤としてユウロピウムやジスプロシウムを加え、その中にランタン、セリウム、プラセオジウム、サマリウム、カドニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウ

ム、マンガン、スズ、ビスマスのいずれかの元素と、フラックスとして硼酸を加えて1300℃で加熱処理して長時間残光の蓄光セラミックが生まれている。この混合製法では最も短波長でも440nmをピークとする青色発光体である。これを、酸化チタンの励起波長である400nm以下の発光波長にするには、前述の「N夜光」が有する、360nmをピークとする吸収波長と、440nmをピークとする発光波長とを近づけるための添加金属元素を加えるか、又は、ストロンチウムやカリウム、硼砂など、鉱物のもつ元々の燐光波長特性である450nm前後の青色発光によって440nm以下の発光波長が生じないとすれば、燐光色は発光しないが、ストロンチウム等よりも、もっと短波長であり、発色はしない400nm以下の発光波長をもつ鉱物元素を精製して、調合加工して蓄光型紫外線放射材を開発することができる。

【0020】光触媒半導体は、単位粒子の表面にのみあらかじめ担持させておく場合と、単位粒子に自発型発光セラミックや蓄光セラミックの粒子あるいは混入粒子を混合して成形品にした後、全体の表面に担持させる場合がある。前者の方が自発型発光セラミックや蓄光型発光セラミックの粒子あるいは混入粒子の表面に光触媒半導体が付着せず、これら粒子から放射される紫外線の量が多くなる。また、蓄光型発光セラミック粒子の場合は、外部からの紫外線を効率よく吸収することができる。

【0021】光触媒体には、その製造過程で、光触媒機能補助添加金属(Pt, Ag, Rh, RuO<sub>2</sub>, Nb, Cu, Sn, NiOなど)を付加することがある。これらは光触媒反応を促進補完するものとしてよく知られている。

#### 【0022】

【実施例】以下に、参考例及び実施例を掲げてこの発明を更に具体的に説明するが、この発明の範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

#### 【0023】参考例1 (アモルファス型過酸化チタンゾルの製造)

四塩化チタン $\text{TiCl}_4$ の50%溶液(住友シテイクス株式会社)を蒸留水で70倍に希釈したものと、水酸化アンモニウム $\text{NH}_4\text{OH}$ の25%溶液(高杉製薬株式会社)を蒸留水で10倍に希釈したものとを、容量比7:1に混合し、中和反応を行う。中和反応後pHを6.5~6.8に調整し、しばらく放置後上澄液を捨てる。残った $\text{Ti}(\text{OH})_4$ のゲル量の約4倍の蒸留水を加え十分に攪拌し放置する。硝酸銀でチェックし上澄液中の塩素イオンが検出されなくなるまで水洗を繰り返し、最後に上澄液を捨ててゲルのみを残す。場合によっては遠心分離により脱水処理を行うことができる。この淡青味白色の $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 3600mlに、35%過酸化水素水210mlを30分毎2回に分けて添加し、約5℃で一晩攪拌すると黄色透明のアモルファス型過酸化チタン



ゾル約2500mlが得られる。なお、上記の工程において、発熱を抑えないとメタチタン酸等の水に不溶な物質が析出する可能性があるため、すべての工程は発熱を抑えて行うのが望ましい。

【0024】参考例2（アモルファス型過酸化チタンゾルからの酸化チタンゾルの製造）

上記アモルファス型過酸化チタンゾルを100℃で加熱すると、3時間程度経過後にアナターゼ型酸化チタンが生じ、6時間程度加熱するとアナターゼ型酸化チタンゾルが得られる。また、100℃で8時間加熱すると、淡黄色やや懸濁蛍光を帯び、濃縮すると、黄色不透明のものが得られ、100℃で16時間加熱すると極淡黄色のものが得られるが、これらは上記100℃、6時間加熱のものに比べて乾燥密着度が多少低下する。この酸化チタンゾルは、アモルファス型過酸化チタンに比べ粘性が低下しているのでディッピングしやすいように2.5重量%まで濃縮して使用する。

【0025】実施例1

アモルファス型過酸化チタンゾルと酸化チタンゾルとの混合比による有機物質の分解試験を次のようにして行った。基板には、縦横150×220mm、厚さ4mmのセラミット化粧板（株式会社クレー・バーン・セラミックス製）を使用した。この基板に各種混合割合の混合ゾルを厚さ約2μmにスプレー法によりコーティングし、常温から70℃で乾燥後、約400℃で30分間焼結し、基板上に光触媒を担持した5種類の光触媒体を得た。これら試験用の光触媒体を試験容器の中に入れ、次いで、容器内に被分解有機物質の着色溶液を深さが1cmとなるように注水した。この着色溶液は、モノアゾレッドの水性分散体（赤色液状物）であるポルクスレッドPM-R（住化カラー株式会社製）を30倍に希釈したものである。次に、容器内の着色溶液の蒸発を防ぐために、容器にフロートガラス（波長300nm以下をカット）で蓋をした。該試験容器の上方5cm、基板から9.5cmのところに紫外線放射器（20wのブルーカラー蛍光灯）を13cm離して2本設置し、各種光触媒体に照射し、着色溶液の色が消えた時点をもって有機物の分解が終了したものとした。結果は以下の通りである。基板に酸化チタンゾル100%のものをを用いたものは、試験開始から72時間で色が消え、有機物質の分解能、すなわち光触媒機能に優れていた反面、分解残留物が多かった。一方、アモルファス型過酸化チタンゾル100%のものは150時間で色が消え、有機物質の分解能、すなわち光触媒機能としては上記酸化チタンゾル100%使用のものに比べて劣るが、付着・造膜性、耐食性、化粧性においては優れていた。また、アモルファス型過酸化チタンゾルと酸化チタンゾルとの混合比1:3のものは78時間で、混合比1:1のものは102時間で、混合比3:1のものは120時間で、それぞれ色が消えた。そして、以上の実験から、光触媒機能と付着・

造膜性、耐食性、化粧性とは反比例の関係にあることがわかった。これらのことから、本発明によると、混合割合を変えることにより種々の用途（製品適用部位、使用条件）のものに使用できることがわかった。

【0026】実施例2

基体として、アクリル樹脂板とメタクリル樹脂板を用いた。これら樹脂板を、80℃の2%水酸化ナトリウム溶液に30分間浸漬し水洗後乾燥する。この樹脂板に、第一層として、参考例1で作った過酸化チタンゾルに界面活性剤を0.5%添加したものを、ディッピングにて3～4回塗布した。乾燥は70℃で10分間行った。第二層として、実施例1と同様5種類のアモルファス型過酸化チタンゾルと酸化チタンゾルの配合割合のものをディッピングにて3～4回塗布した。乾燥・固化は、アクリル樹脂板は120℃で3分間、メタクリル樹脂板は乾燥機の温度が119℃へ上昇したところで終了した。光触媒機能は実施例1と同様の結果であったが、樹脂板への付着力及び光触媒による樹脂板の難分解等においては、第一層を設けた方が格段に優れていた。

【0027】実施例3

基体として、吸水性の高い市販のタイルを用いた。まず、中性洗剤で洗浄し、乾燥後表面活性剤を塗布したものをを用いた。光触媒組成物としては、重量比で、参考例1で作った過酸化チタンゾル（pH6.4）50部に、酸化チタン粉末「ST-01」（石原産業株式会社製）1部を加え約15分間機械攪拌した後、ダマを作らないように超音波を用いて攪拌したものをを用いた。毎秒0.3～0.5cmの速さでディッピングし、30℃で一晩乾燥した。このものを400℃で30分間焼成して光触媒体を製造した。この光触媒体は長期間にわたって強固にタイル表面に接着していた。一方、酸化チタン粉末を蒸留水に分散させたものをを用いて上記タイルにコーティングしたところ、うまく接着することはできなかった。

【0028】実施例4

脱脂・表面活性剤処理をしたフロートガラス表面に、ガラスビーズの懸濁液をスプレーガンで数回コーティングした。このものを40℃で乾燥後700℃で30分間焼成した。このフロートガラスにガラスビーズを固定したものに、実施例3で使用した光触媒組成物をコーティングし乾燥後、400℃で30分間焼成して光触媒体を製造した。この光触媒体はフロートガラスに固定したガラスビーズに長期間にわたって強固に接着していた。

【0029】実施例5

アモルファス型過酸化チタンゾルに、蓄光型紫外線放射材「キプラス」（商品名 株式会社ネクスト・アイ）を、ゾル中の過酸化チタンに対し25重量%の割合で混合、攪拌し、基体としてのセラミット化粧板に吹き付け、常温乾燥し、400℃で30分間焼成処理し、冷却後、上記放射材の発光波長にその励起波長を調製した酸化チタンゾルを1μmの厚みになるように吹き付け乾燥



後、40℃で30分間焼成する。この光触媒体は、光触媒体に対する紫外線の照射が中断されても、紫外線放射材が発する紫外線によって光触媒作用を持続する。

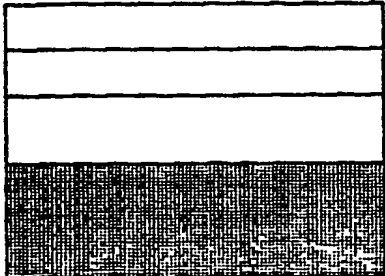
【0030】

【発明の効果】本発明によると、光触媒が有する光触媒機能を低下させることなく、光触媒を基体に担持固定することができ、長期間にわたって使用可能な光触媒体の製造法を提供する。また、酸化チタンとアモルファス型 \*

\* 過酸化チタンゾルを用いる場合は、その混合割合を変えることにより、種々の用途の製品への適用が可能となる。さらに、光触媒と共に自発型紫外線放射材または蓄光型紫外線放射材の素材からなる粒子あるいはこれらの放射材を混入した粒子を混合しておくことにより、紫外線放射器のない戸外で間断なく光触媒機能を発現させることができる。





<p>(51) 国際特許分類6 <b>B32B 15/08, 27/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO99/24253</b></p> <p>(43) 国際公開日 1999年5月20日 (20.05.99)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border-right: 1px solid black; padding-right: 10px;"> <p>(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP98/04981</b></p> <p>(22) 国際出願日 1998年11月5日 (05.11.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/322247      1997年11月7日 (07.11.97)      JP 特願平9/322248      1997年11月7日 (07.11.97)      JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 木村信夫(KIMURA, Nobuo)(JP/JP) 小野和男(ONO, Kazuo)(JP/JP) 〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba, (JP) 深山重道(FUKAYAMA, Shigemichi)(JP/JP) 〒432-8002 静岡県浜松市富塚町3777-6 Shizuoka, (JP) 片岡征之(KATAOKA, Masayuki)(JP/JP) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding-left: 10px;"> <p>岡部和次(OKABE, Kazuji) 古茂田義春(KOMODA, Yoshiharu)(JP/JP) 〒319-1541 茨城県北茨城市磯原町磯原1274 ニッソー樹脂株式会社内 Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国    CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP98/04981</b></p> <p>(22) 国際出願日 1998年11月5日 (05.11.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/322247      1997年11月7日 (07.11.97)      JP 特願平9/322248      1997年11月7日 (07.11.97)      JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 木村信夫(KIMURA, Nobuo)(JP/JP) 小野和男(ONO, Kazuo)(JP/JP) 〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba, (JP) 深山重道(FUKAYAMA, Shigemichi)(JP/JP) 〒432-8002 静岡県浜松市富塚町3777-6 Shizuoka, (JP) 片岡征之(KATAOKA, Masayuki)(JP/JP) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>岡部和次(OKABE, Kazuji) 古茂田義春(KOMODA, Yoshiharu)(JP/JP) 〒319-1541 茨城県北茨城市磯原町磯原1274 ニッソー樹脂株式会社内 Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国    CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP98/04981</b></p> <p>(22) 国際出願日 1998年11月5日 (05.11.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/322247      1997年11月7日 (07.11.97)      JP 特願平9/322248      1997年11月7日 (07.11.97)      JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 木村信夫(KIMURA, Nobuo)(JP/JP) 小野和男(ONO, Kazuo)(JP/JP) 〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba, (JP) 深山重道(FUKAYAMA, Shigemichi)(JP/JP) 〒432-8002 静岡県浜松市富塚町3777-6 Shizuoka, (JP) 片岡征之(KATAOKA, Masayuki)(JP/JP) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>岡部和次(OKABE, Kazuji) 古茂田義春(KOMODA, Yoshiharu)(JP/JP) 〒319-1541 茨城県北茨城市磯原町磯原1274 ニッソー樹脂株式会社内 Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国    CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>			
<p>(54) Title:    <b>METALLIC PLATE OR RESIN STRUCTURE HAVING PHOTOCATALYST-SUPPORTING FILM LAMINATED THERETO</b></p> <p>(54) 発明の名称    光触媒担持フィルムをラミネート加工してなる金属板又は樹脂構造体</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A metallic or resinous material having excellent deodorant, antifouling, antibacterial, antifungal, and other effects which can be industrially efficiently provided by applying to a polymer resin film an adhesive coating fluid containing a silane coupling agent as a hardener, drying the coating to form an adhesive layer, applying a coating fluid for photocatalyst-layer formation, subsequently drying the coating to produce a photocatalyst-supporting film consisting of the polymer film and a photocatalyst layer deposited thereon through the adhesive layer, and laminating this photocatalyst-supporting film to the surface of a metallic plate or resin structure by heat pressing. The laminate may be processed into a complicated shape.</p>				
 <div style="display: flex; justify-content: flex-end; margin-top: -100px; margin-right: 10px;"> <div style="text-align: right; margin-right: 10px;"> <p>光触媒層    a</p> <p>接着層    b</p> <p>ベースフィルム    c</p> <p>基体金属板 または樹脂基体    d</p> </div> </div>				
<p>a ... PHOTOCATALYST LAYER</p> <p>b ... ADHESIVE LAYER</p> <p>c ... BASE FILM</p> <p>d ... METALLIC BASE PLATE OR RESIN BASE</p>				

(57)要約

高分子樹脂フィルムに、硬化剤としてシランカップリング剤が添加された接着層塗布液を塗布・乾燥した後、光触媒層塗布液を塗布・乾燥して、高分子フィルム上に接着層を介して光触媒層を担持した光触媒担持フィルムを調整し、この光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって金属板又は樹脂構造体の表面にラミネート加工し、又は更にこのものを複雑な形状に加工することにより優れた消臭、防汚、抗菌、防カビ等の効果を有する金属、樹脂材料を工業的に効率よく提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

## 明 細 書

光触媒担持フィルムをラミネート加工してなる金属板又は樹脂構造体

## 技術分野：

本発明は、消臭、防汚、抗菌、防カビ等の効果を有する光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によってラミネート加工することにより得られる金属板、樹脂被覆金属板、塗装金属板、珪瑯加工金属板又は樹脂構造体及びそれらの製造方法、並びにそれらの応用製品に関する。

## 背景技術：

紫外線のエネルギーによって、殺菌、有機物の分解等の各種の化学反応を進行させる光触媒として、 $n$ 型半導体の酸化チタンが知られている。また、光触媒をガラス、金属、プラスチック、タイル等に担持する方法は種々提案されている（特開昭62-66861、特開平5-309267、EP633064、USP4888101）。しかし、これらの方法は光触媒活性が不十分であったり、耐久性に問題があったりした。

WO97-134号公報にはディップ法やスプレー法で樹脂基体上に、ポリシロキサンを添加したアクリルシリコン樹脂からなる接着層を介して、金属酸化物ゲルを含む光触媒粒子複合体からなる光触媒層を設けることにより、高い光触媒活性と優れた耐久性を維持した例が開示されている。そこで、金属板、塗装金属板、樹脂被覆金属板、珪瑯加工金属板、樹脂基体、又は塗装樹脂基体に、防汚、抗菌、消臭を目的として光触媒を担持させる場合、接着層を介して光触媒層を設けた構造を有する光触媒構造体を直接金属板等の表面に設けることも一つの方法として考えられる。しかしながらこの方法では、塗布後の乾燥処理時間が非常に長く必要で、特に1m幅以上の金属板又は樹脂基体では、大型乾燥機が必要な上に乾燥時間も熱容量の関係から30分以上必要なため生産速度も遅くコスト高になるという問題があった。また、接着層や光触媒層の塗

布液のpHによっては塗布乾燥時に金属板又は樹脂基体が浸食され錆びてしまうこと、金属板又は樹脂基体への塗布加工は1m幅以上の大型になると、ディップ塗布にしるスプレー塗布にしる均一に成膜することは困難で膜の厚みムラが生じやすいことなどの問題があり、適用可能な金属板又は樹脂基体の種類や大きさに制限を受けるという欠点があり工業的には問題があった。

これに対してあらかじめ光触媒層を均一にしかも透明にコーティングしたフィルムを直接金属板又は樹脂基体上にラミネートすることができれば、特に平坦な面の場合フィルムをラミネート加工する時間を考慮してもフィルムラミネートの方が生産性が高いことから、上記の問題を解決することができると考えられ、WO 97-134号公報には、光触媒担持フィルムの裏面に粘着剤を塗布したラミネートフィルムとすることが記載されている。しかし、工業的には加熱加圧によりフィルムをラミネートするほうが接着によりラミネートするより工程数が省ける点、また、後にラミネート品を成形加工する際においても前者の方が接着層の熱収縮等を考慮することなく成形加工できる点で有利であるにもかかわらず、加熱加圧処理によりラミネート加工すると光触媒活性が低下してしまう問題があり、光触媒を担持したフィルムを熱ラミネートした金属板又は樹脂構造体、特に広く使用されているポリカーボネート樹脂や織布強化ポリ塩化ビニル樹脂に、触媒活性を低下させることなく光触媒を担持したフィルムを熱ラミネートした樹脂構造体は知られていなかった。

さらに、この公開された塗布液の組成ではフィルム的高速成膜時に乾燥硬化が不十分となり易く塗布面が裏面に張りつき易いという問題があった。特に加熱加圧によりラミネート可能なフィルムは、耐熱温度や熱変形温度が100℃以下と低いものであるため、WO 97-134号公報に公開されている塗布液と塗布方法では、熱ラミネート加工に適したフィルムへ的高速成膜は困難であった。

#### 発明の開示：

本発明者らは、上記課題を解決するために、光触媒を担持した透明なフィル

ムを効率良く高速で熱ラミネート加工できること、光触媒活性が光触媒を担持したフィルムを熱ラミネート加工することにより低下しないこと、高速ラミネート加工が可能な材質のフィルムに光触媒を生産性良く担持できること、などの検討項目について鋭意研究を重ね、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、接着層を介して光触媒層が担持された高分子樹脂フィルムからなる光触媒担持フィルムを、加熱加圧処理によって金属板又は樹脂構造体の表面にラミネート加工することにより得られ、かつ大気中温度25℃、相対湿度70%の状態ではUV-A領域の紫外線を3mW/cm<sup>2</sup>照射した時にトリオレインを5μg/cm<sup>2</sup>・日以上分解し得る光触媒活性を有することを特徴とする金属板又は樹脂構造体に関する。

また本発明は、上記高分子樹脂フィルムが2種以上の樹脂フィルムをラミネート加工したフィルムであること、上記高分子樹脂フィルムがポリカーボネート樹脂、2種以上のポリメチルメタクリレート樹脂又はポリアクリレート樹脂の共重合樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、又はセロファン樹脂の中から選ばれた樹脂であること、上記高分子樹脂フィルムの膜厚が5～200μmであること、上記接着層が硬化剤としてシランカップリング剤を含有する接着層塗布液の塗布により形成されること、上記接着層塗布液としてポリシロキサンを10～50重量%含有するシリコン変性樹脂又はコロイダルシリカを5～30重量%含有するシリコン変性樹脂を2～20重量%含む塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加した接着層塗布液を用いること、また上記接着層塗布液としてモノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物であるポリシロキサンを1～10重量%とシリカゾルを0.1～5重量%含む塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加した接着層塗布液を用いること、上記接着層の厚みが0.5～5μmであること、上記光触媒層が金属酸化物ゾルを固形分として1～10重量%、酸化チタンゾルを固形分として1～10重量%含有すること、上記光触媒層がシリカゾルを1～10重量%、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物を1～10重量%、及び酸化チタンゾルを1～10

重量%含有することを特徴とした、上記光触媒層の厚みが0.1～5 $\mu$ mであること、上記金属板が鉄板、鋼板、アルミ板、アルミ合金板の中から選ばれた1種の金属板であること、上記金属板がポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂の中から選ばれた1種又は2種以上の樹脂によって単一層又は複層被覆された樹脂被覆金属板、塗装金属板、又は琺瑯加工金属板であること、上記金属板の形状が板状、管状、又は波板状のものであること、上記樹脂基体がポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、耐衝撃性変性ポリスチレン樹脂、アクリルブタジエンスチレン共重合樹脂、の中から選ばれた樹脂であること、あるいは樹脂基体の形状が、板状、シート状、織布状、不織布状、樹脂含浸強化織布状、又は管状のものであること、をそれぞれ特徴とする前記の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体に関する。

そしてまた本発明は、高分子樹脂フィルムに、硬化剤としてシランカップリング剤が添加された接着層塗布液を塗布・乾燥した後、この接着層に光触媒層塗布液を塗布乾燥して、高分子樹脂フィルム上に接着層を介して光触媒層を担持した光触媒担持フィルムを調製し、この光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって金属板又は樹脂構造体の表面にラミネート加工することを特徴とする光触媒担持フィルムがラミネート加工された金属板又は樹脂構造体の製造方法に関する。

さらに本発明は、上記記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板を、少なくとも一部に使用してなる照明器具用反射板、屋外看板もしくは屋外標示板、家庭用電気製品、ガードレール又は道路標識、又は上記記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体を、少なくとも一部に使用してなる屋外看板及び屋外標示板、電話ボックス、屋外用テント生地、洗面化粧台、ユニットバス、システムキッチン、観賞魚水槽、プラスチックケース、壁紙、食品トレイ、又は包装用フィルムに関する。

更に、高分子樹脂フィルム上に接着層を介して光触媒が担持された光触媒高分子樹脂フィルムの調整に用いる光触媒接着層用コーティング剤であって、ポリシロキサンを10～50重量%含有するシリコン変性樹脂、又は、コロイダルシリカを5～30重量%含有するシリコン変性樹脂を2～20重量%含む接着層塗布液、又は、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物であるポリシロキサンを1～10重量%とシリカゾルを0.1～5重量%含む接着層塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加したことを特徴とする光触媒接着層用コーティング剤に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光触媒担持フィルムがラミネート加工された金属板又は樹脂構造体は、例えば高分子樹脂フィルムに、硬化剤としてシランカップリング剤が添加された接着層塗布液を塗布・乾燥した後、この接着層に光触媒層塗布液を塗布乾燥して、高分子樹脂フィルム上に接着層を介して光触媒層を担持した光触媒担持フィルムを調製し、この光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって金属板又は樹脂構造体の表面にラミネート加工することにより製造することができる。本発明の光触媒担持フィルムがラミネート加工された金属板又は樹脂構造体の断面の模式図を図1に示す。

本発明における高分子樹脂フィルムとしては、その材質としてポリカーボネート樹脂、2種以上のポリメチルメタクリレート樹脂又はポリアクリレート樹脂の共重合樹脂、ナイロン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セロファン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、酢酸ビニル-エチレン共重合体樹脂、又はエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂、の中から選ばれた樹脂からなるフィルムを挙げることができ、また、接着層や光触媒層を塗布成膜する際に、フィルムが伸びたりシワがよったりして均一で均質な光触媒担持フィルムが得られない場合は好ましくないことから、塗布加工時の成膜機械のテンションに耐える引張伸度と弾性率を維持できる材質や厚みを有するものが好ましい。

これらの中でも、ポリカーボネート樹脂、2種以上のポリメチルメタクリレート樹脂又はポリアクリレート樹脂の共重合樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、又はセロファン樹脂からなるフィルムが特に好ましく使用でき、これらの樹脂を使用した光触媒担持フィルムは光触媒活性、耐久性、成膜性、ラミネート加工性、価格等の面で優れているといえる。また、これらのフィルムの2種以上をラミネート加工して得られるフィルムを使用することにより、光触媒を担持するフィルムの有すべき特性、特に耐候性、耐熱性、透湿性などを大きく向上させることも可能で、使用する環境に応じて光触媒を担持するフィルムの特性を設計し変更できることは実用化に際して極めて有利である。

使用する高分子樹脂フィルムの膜厚としては、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下の膜厚では本発明の接着層と光触媒層の成膜が困難となり、 $200 \mu\text{m}$ 以上ではラミネート加工が困難になったりコスト増になる場合もあるため好ましくない。

本発明において、金属板又は樹脂構造体にラミネート加工される光触媒担持高分子樹脂フィルムは、図1に示すように、光触媒層とフィルムとの間に接着層を設けた構造を有している。そして、この光触媒層とフィルムとの間に設けられる接着層は、接着層塗布液をフィルム上に塗布・乾燥することにより形成され、光触媒層をフィルムに強固に接着させる作用と、フィルムもしくはフィルムをラミネートした高分子樹脂から拡散する可塑剤成分による光触媒活性の低下を防ぐとともに、光触媒作用によるフィルムの劣化を防ぐ作用を有しており、また接着層自身が光触媒作用による劣化を受けにくいという特徴を有している。

本発明における接着層塗布液としては、硬化剤としてのシランカップリング剤を含むものが特に好ましく、シランカップリング剤を接着層塗布液に含有せしめることにより、フィルム成膜時の接着層の硬化を促進させフィルムが裏面に張り付くことなく巻取ることを可能とし、高速成膜が可能になるばかりか、光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって金属板の表面にラミネート加工する場合における光触媒活性の低下を防止し、ラミネート加工前の光触媒担持フ



ィルムが有する光触媒活性を維持することができる。

本発明における接着層塗布液として、例えば、ポリシロキサンを10～50重量％含有するシリコン変性樹脂、又は、コロイダルシリカを5～30重量％含有するシリコン変性樹脂を2～20重量％含む塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量％添加してなる塗布液を例示することができる。

ポリシロキサン含有量が10重量％未満のアクリルシリコン樹脂やエポキシシリコン樹脂などのシリコン変性樹脂、もしくは、コロイダルシリカ含有量が5重量％未満のシリコン変性樹脂では、光照射時の光触媒層の接着が悪くなり、また、屋外などの紫外線強度が強い場所では接着層が光触媒により劣化し、光触媒層が剥離し易くなる。他方、ポリシロキサン含有量が50重量％を超えたり、あるいは、コロイダルシリカ含有量が30重量％を超えるシリコン変性樹脂では、接着層と担体との接着が悪くなったり、接着層が多孔質となったり、基材フィルムと接着層との間の接着性が悪くなったりして、光触媒はフィルムより剥離し易くなる。

また、本発明における接着層塗布液として、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物であるポリシロキサンとシリカゾルとの塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量％添加してなる塗布液を例示することができる。使用できるモノアルキルトリメトキシシランとしては、モノメチルトリメトキシシラン、モノエチルトリメトキシシランが好ましい。また、シリカゾルとしては一次粒子径の細かいものが好ましく、特に透明なフィルムを得る場合には20nm以下のものが好ましい。塗布液には、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物であるポリシロキサンを1～10重量％とシリカゾルを0.1～5重量％を含有させることが、接着性、触媒活性の面から好ましい。モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物とシリカゾルとの割合は、重量比で20/80～60/40が好ましく、また硬化促進のため鉍酸などの酸触媒を添加することもできる。

そして、接着層塗布液が、ポリシロキサンーシリコン変性樹脂やコロイダルシリカーシリコン変性樹脂の場合でも、またモノアルキルトリメトキシシランーシリカゾルの場合でも、硬化剤として添加するシランカップリング剤はこれら塗布液に対して0.1～5重量%添加することが望ましい。シランカップリング剤の添加量が塗布液に対して0.1重量%未満では、フィルム成膜時に乾燥後巻取りする際に塗布面がフィルム裏面に張りつくブロッキング現象が生じて光触媒層の塗布が困難となるため好ましくない。他方、シランカップリング剤の添加量が塗布液に対して5重量%以上では、硬化が速くなりすぎたり、成膜途中に液がゲル化するなどの現象が生ずるため好ましくない。また、シランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加することにより、光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって金属板又は樹脂基体の表面にラミネート加工する場合における光触媒活性が低下することなく、ラミネート加工前の光触媒担持フィルムが有する光触媒活性を維持することができる。

また、本発明においては、上記接着層塗布液のうち、特にポリシロキサンを10～50重量%含有するシリコン変性樹脂、又は、コロイダルシリカを5～30重量%含有するシリコン変性樹脂を2～20重量%含む接着層塗布液、又は、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物であるポリシロキサンを1～10重量%とシリカゾルを0.1～5重量%含む接着層塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加した接着層塗布液を光触媒接着層用コーティング剤といい、この光触媒接着層用コーティング剤は、上記のように、高分子樹脂フィルム上に接着層を介して光触媒層が担持された光触媒担持高分子樹脂フィルムの調整に用いられる。

シランカップリング剤としては、一般式： $\text{R Si}(\text{X})_3$ や $(\text{R})_2\text{Si}(\text{X})_2$ など（但し、Rは有機性官能基を、Xは塩素原子又はアルコキシ基を示す。）で示されるものが使用可能であり、式中Rは、メチル基、エチル基、ビニル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 $\gamma$ -クロロプロピル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、 $\gamma$ -アクリロキシプロピル基などを表し、式中X

は、塩素原子の他、メトキシ基、エトキシ基、 $\beta$ -メトキシエトキシ基などのC1～C5のアルコキシ基などを表す。

また、接着層塗布液、特に光触媒接着層用コーティング剤に、光触媒作用による劣化を抑える目的で、光安定化剤及び／又は紫外線吸収剤等を混合することにより、その耐久性を向上させることができる。光安定化剤としてはヒンダードアミン系が好ましいが、その他の光安定化剤も使用することができる。紫外線吸収剤としてはトリアゾール系などの紫外線吸収剤が使用できる。添加量は、接着層塗布液に対して0.005重量%以上10重量%以下、好ましくは0.01重量%以上5重量%以下である。接着層、特に光触媒接着層用コーティング剤中に光安定化剤及び／又は紫外線吸収剤を添加することにより、光触媒を担持する高分子樹脂フィルムの耐候性を向上させることも可能となり、特に屋外で使用する場合は有利である。接着層塗布液、特に光触媒接着層用コーティング剤中に界面活性剤を0.00001重量%～0.1重量%添加することによっても良好な光触媒担持フィルムをラミネートした金属板又は樹脂構造体とすることができる。

接着層をフィルムに塗布する方法としては、接着層塗布液、特に光触媒接着層用コーティング剤をグラビア印刷法、マイクログラビア印刷法、コンマコート法、ロールコート法、リバースロールコート法、バーコート法、キスコート法、フローコート法でコートし、乾燥する方法を例示することができる。乾燥温度は、塗布方法や溶媒やフィルムの樹脂の種類やフィルムの厚みによっても異なるが、一般的には150℃以下が望ましい。

また、接着層の厚さは、0.5  $\mu$ m以上が望ましい。0.5  $\mu$ mより薄い場合は、光触媒層を強固にフィルムに接着させる効果に乏しく、長期間の使用において光触媒層が剥離したりしやすくなるため好ましくない。また、接着層の厚みが厚い場合は特に問題はないものの、成膜時の乾燥が不十分になるため、成膜のムラが発生しやすくなったり、成膜コストが上昇するため実際的には5  $\mu$ m以下が好ましい。

本発明における金属板又は樹脂基体にラミネート加工する光触媒担持高分子

樹脂フィルムは、図1に示すように、接着層の上に光触媒層を設けた構造を有している。光触媒層は、例えば、金属酸化物ゾルを固形分として1～10重量%、酸化チタンゾルを固形分として1～10重量%含有する光触媒層塗布液を接着層上に塗布乾燥して形成することができる。光触媒層塗布液中の金属酸化物ゾルは、酸化チタンゾルを固着し接着層と強固に接着させるだけでなく、金属酸化物ゾルを乾燥して得られるゲルが多孔質であることから吸着性をもっており、光触媒活性を高める効果も有している。この金属酸化物ゾルと酸化チタンゾルの光触媒塗布液中での比率は、25/75～95/5が好ましい。金属酸化物ゾルが25%以下では接着層との接着が不十分となり、他方95%以上では光触媒活性が不十分となる。また、金属酸化物ゾルを乾燥して得られるゲルの比表面積が100 m<sup>2</sup>/g以上あると、接着性はより強固になり、触媒活性も向上する。材質としては、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ニオブウム、タンタラム、タングステンの金属の酸化物ゾルがよく、また、これらを混合したゾルや、共沈法などの方法で作られる複合酸化物ゾルを使用してもよい。

金属酸化物ゾルを酸化チタンゾルと混合する場合、ゾルの状態で混合するか、あるいはゾルを調製する前の原料の段階で混合するのが望ましい。ゾルを調製する方法には、金属塩を加水分解する方法、中和分解する方法、イオン交換する方法、金属アルコキシドを加水分解する方法等があるが、ゾルの中に酸化チタンゾルが均一に分散された状態で得られるものであればいずれの方法も使用可能である。しかし、ゾル中に多量の不純物が存在すると、光触媒の接着性や触媒活性に悪影響を与えるので、不純物の少ないゾルを用いる方が好ましい。特に、ゾルを乾燥したゲルの中に有機物が5%以上存在すると、光触媒活性が低下する。特に、ジルコニウムやアルミニウムの酸化物ゾルを含む光触媒層を使用する場合は、水道水中での15分間の耐沸騰水性試験後のテープ剥離試験に合格したり、5%炭酸ナトリウム水溶液中への168時間浸漬試験後のテープ剥離試験に合格するものが得られるため特に好ましい。

また、光触媒層として、シリカゾルを1～10重量%、モノアルキルトリメ

トキシシラン又はその加水分解生成物を1～10重量%、及び、酸化チタンゾルを1～10重量%含む混合液からなる光触媒層塗布液を接着層上に塗布乾燥して得られるものも特に好ましく使用できる。モノアルキルトリメトキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが特に好ましく使用できる。シリカゾルと、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物との混合比率は、重量比で100/0～60/40が好ましく、酸化チタンゾルとこれらの珪素化合物成分の比率は、酸化チタン/珪素化合物の重量比で5/95～75/25が好ましい。珪素化合物の比率が95%以上では光触媒活性が低下するし、25%以下では接着層への接着性が低下する。

光触媒層中の光触媒としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{NbO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{InPb}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ などを例示することができ、またこれらの光触媒にPt、Rh、 $\text{RuO}_2$ 、Nb、Cu、Sn、NiOなどの金属及び金属酸化物を添加した公知のものが全て使用できる。光触媒層中の光触媒の含有量は、多くなるほど触媒活性が高くなるが、接着性の点から75重量%以下が好ましい。抗菌性や防カビ性をさらに向上させるため、光触媒層中に酸化チタン光触媒に対して0.05～5重量%の銀や銅の金属もしくは金属化合物を添加することもできる。添加量が0.05重量%以下では抗菌/防カビ性の向上効果に乏しく、5重量%以上では光触媒層が変色したりするという現象が生じるためフィルムをラミネートした樹脂の色や柄によっては使用が困難になる場合もある。

光触媒層を接着層上に形成するには、金属酸化物ゾルもしくは金属水酸化物ゾル溶液中に光触媒を分散した懸濁液を用い、前記接着層を形成するのと同様のコート法でコートすることができる。金属酸化物ゾルもしくは金属水酸化物ゾルの前駆体溶液の状態で光触媒を分散し、コート時に加水分解や中和分解してゾル化もしくはゲル化させてもよい。ゾルを使用する場合には、安定化のために、酸やアルカリの解膠剤等が添加されていてもよい。また、ゾル懸濁液中

に光触媒に対し、5重量%以下の界面活性剤やシランカップリング剤などを添加して、接着性や操作性をよくすることもできるが、光触媒層におけるシランカップリング剤の添加だけでは、光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって金属板又は樹脂基体の表面にラミネート加工する場合における光触媒活性の低下を防止し、ラミネート加工前の光触媒担持フィルムが有する光触媒活性を維持することができない。光触媒層形成時の乾燥温度としては、塗布方法やフィルムの樹脂の材質及び接着層中の樹脂材質によっても異なるが、一般的に150℃以下が好ましい。

光触媒層は、その厚みが厚いほど活性が高いが、5  $\mu\text{m}$ 以上になるとほとんど変わらなくなる。5  $\mu\text{m}$ 以下であっても高い触媒活性を示し、透光性を示して触媒層が目立たなくなるが、厚さが0.1  $\mu\text{m}$ 以下になると透光性はよくなるものの、光触媒が利用する紫外線をも透過してしまうために、高い活性は望めなくなる。光触媒層の厚さを0.1  $\mu\text{m}$ 以上5  $\mu\text{m}$ 以下にし、しかも、結晶粒子径が40 nm以下の光触媒粒子及び比表面積100  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルを用いると、高い光触媒活性を有し、ベースフィルムをラミネートした金属板、樹脂被覆金属板、塗装金属板、珪瑯加工金属板、または樹脂基体の風合いを損なうことがないので美観の上でも好ましい。

本発明において光触媒担持フィルムが加熱加圧処理によりラミネート加工される金属板としては、通常使用されている金属板であればどのようなものでも使用することができ、鉄板、鋼板、鍍金鋼板、アルミ板、アルミ合金板等を例示することができる。かかる金属板としては、単味のもをそのまま使用することもできるが、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂等の中から選ばれた1種又は2種以上の樹脂によって単一層又は複層被覆された金属板や、塗料で塗装した塗装金属板や、珪瑯加工された金属板等も好ましく使用できる。また、金属板の形状としては、板状、管状、波板状等光触媒担持フィルムをラミネート加工できるのものであればどのような形状のものでもよい。

本発明において光触媒担持フィルムが加熱加圧処理によりラミネート加工される樹脂基体としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、変性ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、アクリルブタジエンスチレン共重合樹脂、の中から選ばれた樹脂からなるものを例示することができる。また、樹脂基体の形状としては、板状、シート状、織布状、不織布状、樹脂含浸強化織布状、管状等光触媒担持フィルムをラミネート加工できるのものであればどのような形状のものでもよい。

光触媒担持高分子樹脂フィルムを各種金属板又は樹脂基体にラミネートする方法としては、熱ロールなどで加熱加圧しながら金属板、塗装金属板、樹脂被覆金属板、珐瑯加工金属板、又は樹脂板もしくは塗装樹脂板等の樹脂基体にラミネートする方法や、塗装金属板、樹脂被覆金属板、珐瑯加工金属板、又は樹脂板もしくは塗装樹脂板もしくは樹脂皮膜樹脂板等の樹脂基体の製造時の加熱処理の熱を利用した加熱加圧処理による光触媒担持高分子樹脂フィルムをラミネートする方法などが工業的に効率よく製造できるため好ましい。すなわち、金属板又は樹脂基体に光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によってラミネート加工するには、ベースフィルムの樹脂の材質にもよるが、通常60℃～200℃の温度範囲で短時間加熱加圧処理するラミネート方法、金属板基体への樹脂被覆又は塗料塗装時の加熱乾燥処理の熱を利用して加熱加圧処理するラミネート方法、金属板基体の成形加工時の熱と圧力を利用して加熱加圧処理するラミネート方法、樹脂構造体となる樹脂基体の押し出し成型時の余熱を利用してプレスするラミネート方法、熱ロールを通したり熱プレスで処理するラミネート方法などを採用するのが好ましい。

また、基体が化成処理や塗装処理などの表面処理がなされていない金属板の場合には、加熱加圧処理する金属板の表面にアクリル系、ウレタン系、エポキシ系の接着剤をプライマー層として塗布乾燥して得られる基体を使用することにより、より一層熱ラミネート加工品のフィルム密着性、耐久性を高めることができる。光触媒担持フィルムを基体表面に加熱加圧処理するには、通常の熱

ロールラミネート装置を通したり熱プレスで処理するなどの方法も採用することができる。基体となる金属板もしくは塗装金属板などの材質と光触媒を担持したフィルムの材質に応じた適正な温度・圧力・時間を選択することで、長期に使用した場合にも耐久性に優れかつ光触媒活性を維持できる金属板が得られる。また、本発明においては、ラミネート加工に加熱加圧処理を採用することから、光触媒層が接着層に非常に強固に固着し、加熱加圧処理前に比較して、耐久性、密着性、耐剥離性が向上するという利点がある。

また、加熱加圧処理する樹脂基体の表面を、コロナ放電処理や紫外線照射処理を行ったり、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系の接着剤をプライマー層として塗布乾燥したりして得られる基体を使用することにより、より一層熱ラミネート加工品のフィルム密着性、耐久性を高めることができる。樹脂板もしくは塗装樹脂板等の樹脂基体の材質と光触媒を担持したフィルムの材質に応じた適正な温度・圧力・時間を選択することで、長期に使用した場合にも耐久性に優れかつ光触媒活性を維持できる樹脂構造体を得ることができる。また、本発明においては、ラミネート加工に加熱加圧処理を採用することから、光触媒層が接着層に非常に強固に固着し、加熱加圧処理前に比較して、耐久性、密着性、耐剥離性が向上するという利点がある。

本発明における光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によってラミネート加工した金属板又は樹脂構造体は、大気中温度 $25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $70\%$ の状態ではUV-A領域( $400\sim315\text{nm}$ )の紫外線を $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 照射した時にトリオレインを $5\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{日}$ 以上分解しうるものとなっている。本発明による光触媒担持フィルムをラミネートした金属板は、紫外線強度 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ のブラックライトの光を温度 $40^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ のもとで $1000$ 時間照射した後でも、JIS K 5400の碁盤目テープ法で調べた光触媒層の付着性が、評価点数 $6$ 点以上を維持するような高耐久性を示す物も得られる。

本発明による接着層と光触媒層を設けた光触媒担持フィルムは、生産性も高く毎分数十 $\text{m}$ 以上の速度で成膜できる上に、この光触媒担持フィルムを各種金属板又は樹脂基体にラミネート加工する際も加工条件を最適化することによ



て毎分数m以上の高速度で加工できる。したがって、単に金属板又は樹脂基体に通常のディップ法やスプレー法やロールコート法によって光触媒層を塗布乾燥する方式に比べて相当速い速度での成膜が可能になり、生産効率や膜厚の均一性などの成膜品質の向上の面で非常に大きな利点を有している。また、本発明によって得られる光触媒フィルムをラミネートした金属板又は樹脂構造体は、光触媒フィルムをラミネート後に金属板又は樹脂基体をプレス加工して成形したり、カットして切断することにより、複雑形状の金属又は樹脂加工製品とすることができるため、その応用範囲は極めて広い。

本発明の光触媒担持フィルムをラミネートした金属板又は樹脂構造体は、広く一般建築用材料や屋外設置構造体の材料として使用されている、例えば、光触媒担持フィルムをラミネートした金属板においては、道路遮音壁、道路脇電話ボックス、道路標識、ガードレールなどの道路周辺の設備構造体、浴室・トイレや洗面所・台所、厨房などの場所で使用される金属板、洗面化粧台、ユニットバス、システムキッチン、便器、各種シンクなどに用いることができ、光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造体においては、屋外広告塔、道路遮音壁、道路脇電話ボックス、道路標識などの道路関連の設備構造体、浴室・トイレや洗面所・台所などの場所における樹脂成形品、例えば洗面化粧台、ユニットバス、システムキッチン、便器、各種シンクなどの家庭用機器の表面建材として使用することができる。

また、本発明の光触媒担持フィルムをラミネートした金属板は、屋外看板、電車バス等の輸送体機器の壁面、食品工場や給食施設の壁面、冷蔵庫、洗濯機、パソコン、ラジオ・テレビなどの家庭用電気製品の筐体、照明器具の各種反射板、冷蔵倉庫や冷凍倉庫などの内部壁面等の、消臭、防汚、抗菌、防カビの作用を必要とする多くの箇所に使用することができ、その優れた防汚性、油分解活性、抗菌性、防カビ性により、長期にわたってその表面を美しい状態に維持することができる。

そして、本発明における光触媒を担持したフィルムをラミネートした金属板を、上記のように、屋外表示板や道路標識、ガードレールに使用した場合は、

このフィルムが有する優れた光触媒分解活性により、排気ガス等に含まれるばい煙や油煙が分解されるため、ばい煙や油煙等の接着作用によって表面に付着している埃や塵、砂、粘土などが取れ易く、風雨などで落とされてしまい、結果として汚れにくいものとなる。また、照明器具用反射板に本発明による光触媒担持高分子樹脂フィルムをラミネート加工した鋼板を使用した場合は、蛍光灯から放射される紫外線によって反射板に付着した室内のオイルミストやタバコの煙が分解されて、表面の油汚れが少なくなるため汚れが目立たなくなる。さらに、冷蔵庫、洗濯機、パソコン、ラジオ・テレビなどの家庭用電気製品の筐体に本発明による光触媒担持高分子樹脂フィルムをラミネート加工した鋼板を使用した場合は、室内環境で照射される紫外線量は少ないものの室内に浮遊するオイルミストや手指の接触による皮脂成分が光触媒分解作用により徐々に分解され、結果的に表面に付着する手垢や黒ずみが減少するという優れた効果が奏される。

また、本発明の光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造体は、屋外看板に使用されているポリ塩化ビニル製のマーキングフィルムで製作した看板、電車・バスなどの輸送体の樹脂製の窓、屋外使用のテント生地、野積みシート、テント倉庫、商店等の軒だし日よけ、各種アーケードのテント屋根、展示会パビリオン等のテント屋根や側面のテント覆い、ガソリンスタンドの屋根や側面の覆い、防水保護シート、防雪シート、エアードーム、プールカバーなどに使用することができる上に、光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造体を木材やモルタルの表面に設置し、病院・老人保健施設の壁、ドア、天井、備品等に使用することもできる。このように、本発明の光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造体は、消臭、防汚、抗菌、防カビの作用を必要とする多くの箇所に使用することができ、その優れた消臭性、防汚性、抗菌性、防カビ性により、長期にわたって表面を美しい状態に維持することができる。

そして、本発明の光触媒を担持したフィルムをラミネートした樹脂構造体を、屋外表示板や屋外看板、屋外用テント生地、電話ボックス等を使用した場合は、このフィルムが有する優れた光触媒分解活性により排気ガス等に含まれるばい

煙や油煙が分解されるため、それらの接着作用によって表面に付着している埃や塵、砂、粘土などが取れ易くなり風雨などで落とされてしまい、結果として汚れにくいものとなる。また、アクリル板製水槽に本発明による光触媒担持高分子樹脂フィルムをラミネート加工したものを使用した場合は、蛍光灯から放射される紫外線によって水槽の内面に付着した有機物や菌が分解されて、表面の水垢による汚れが少なくなり汚れが目立たなくなる。本発明による光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂板は、厨房、トイレ、浴室で 사용되는システムキッチン、洗面化粧台、ユニットバスの素材としても好適に使用でき、こうした場所における比較的少ない紫外線を利用しても防汚・抗菌機能を発揮させることができるため好ましい。冷蔵庫、洗濯機、パソコン、ラジオ・テレビなどの家庭用電気製品の樹脂製の筐体表面、及び食器カゴや調味料ケースなどの各種プラスチックケースの表面に本発明による光触媒担持高分子樹脂フィルムをラミネート加工したものを使用した場合は、室内環境で照射される紫外線量は少ないものの室内に浮遊するオイルミストや手指の接触による皮脂成分が光触媒分解作用により徐々に分解され、結果的に表面に付着する手垢や黒ずみが減少するという優れた効果が奏される。

図面の簡単な説明：

第1図は、本発明の光触媒担持フィルムをラミネートした金属体及び樹脂構造体断面の模式図である。

発明を実施するための最良の形態：

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(光触媒活性の評価)

サンプル1～20の試料と比較例の試料を用いて、以下に示すような評価を行い、表1に示す結果を得た。

## 1) 耐汚染性 (防汚特性)

5 cm × 5 cm 角に切り出した試料を、一般道路 (トラック通行量 500 ~ 1000 台 / 日程度) に面したフェンスに光触媒を担持していない同種同サイズのブランク試料とともに張りつけ、3 ヶ月後試料表面の汚染の度合いを冷暗所に保管した比較対照試料を基準として分光色差計により評価した。

3 ヶ月後の変色の度合 $\Delta E$ 増加	評価
5 以下	A
5 ~ 10	B
10 ~ 20	C
20 以上	D

## 2) トリオレイン分解特性 (油分解活性)

5 cm 角に切り出した試料にキムワイプを使用して、トリオレイン (和光純薬製試薬特級) を  $0.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$  になるよう塗布した後、温度  $25^\circ\text{C}$  相対湿度  $70\%$  の恒温恒湿槽中に入れ市販の  $15 \text{ W}$  ブラックライト蛍光灯を照射して、試料面で UV-A 領域の紫外線が  $3 \text{ mW} / \text{cm}^2$  の強度になるよう光源と試料面との距離を調節した。光照射時間に対するトリオレインの減少量を精密天秤により定量しトリオレイン分解活性を求めた。

5 日経過後のトリオレイン残存率 (%)	評価
10 % 以下	A ( $18 \mu\text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{日}$ 以上)
50 ~ 10 %	B ( $10 \sim 18 \mu\text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{日}$ )
75 ~ 50 %	C ( $5 \sim 10 \mu\text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{日}$ )
95 ~ 75 %	D ( $1 \sim 5 \mu\text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{日}$ )
95 % 以上	E ( $1 \mu\text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{日}$ 以下)

## 3) 抗菌性評価

5 cm 角に切り出した試料を  $80\%$  エタノールで消毒し  $150^\circ\text{C}$  で乾燥して

滅菌後、予め前培養と希釈を行って菌濃度を105個/mlに調節しておいた大腸菌の菌液を0.2ml試料面に滴下しインキュベーター内にセットした。白色蛍光灯(15W×2本、光源との距離10cm)の光を照射したもの、及び光照射を全く行わなかったもの、の2種の光照射条件で各々4個の試料をセットした。所定時間後(1、2、3、4時間後)に試料を取り出し、滅菌生理食塩水に浸した滅菌ガーゼで試料上の菌液を拭き取り、拭き取った滅菌ガーゼを10mlの滅菌生理食塩水に入れ十分攪拌した。この上澄み菌液をオートクレーブ滅菌した95mmφのシャーレ寒天培地に植え付け、36℃24Hr培養後大腸菌のコロニー数を計数した。インキュベーターに入れるまでの操作を全く同一にした基準菌数測定用試料を同一の方法により調製し、滅菌生理食塩水の上澄み液をシャーレ寒天培地に植え付けて24Hr培養後の大腸菌のコロニー数を計数した。その数値を基準にして各試料の所定時間後における大腸菌の生存率を算出した。4時間経過後の蛍光灯の光を照射した試料の大腸菌の残存率により評価し、評価基準は以下の通りとした。

4時間後の大腸菌残存率	評価
20%以下	A
20～40%	B
40～60%	C
60～80%	D
80%以上	E

#### 4) 防カビ性

耐汚染性の評価に使用した試料表面の緑色のカビの発生の程度を以下の基準で冷暗所に保管した試料と比較対照することにより評価した。

試料表面のカビの発生の度合い	評価
殆ど発生が認められない	A
一部僅かに発生が認められる	B
明らかに発生が認められる	C

## 5) 付着性の評価

J I S K 5400に規定する碁盤目テープ法試験により、付着性の評価を行った。切り傷の間隔を2mmとし、ます目の数を25コとした。評価点数は、J I S K 5400に記載の基準で行った。

## 6) 耐久性の評価

担持した試料にブラックライトで紫外線強度 $3\text{ mW/cm}^2$ の光を温度 $40^\circ\text{C}$ 湿度90%の恒温恒湿槽内で1000時間照射後、J I S K 5400に規定の碁盤目テープ法による付着性を測定し、耐久性の評価とした。評価点数は、付着性評価と同じである。

### 実施例1 光触媒担持フィルムの製造

三菱レイヨン(株)製アクリル樹脂フィルム「アクリブレンHBS-006」厚み $50\mu\text{m}$ のフィルムに、康井精機(株)製マイクログラビア印刷機を使用して接着層塗布液と光触媒層塗布液を塗布した。シリコン含有量3mol%のアクリルシリコン樹脂を固形分として8重量%含むエタノール-酢酸エチル(50/50重量比)溶液に、ポリシロキサンとしてコルコート(株)製メチルシリケートMS51の20%エタノール溶液をアクリルシリコン樹脂に対して固形分として35重量%と、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを塗布液中に1重量%とを添加し、接着層の塗布液とした。20m/分の速度で温度 $60^\circ\text{C}$ で接着層を成膜後、室温下放冷した。界面活性剤の存在下、水-エタノール50/50の重量比の液に酸化チタン含有量10重量%になるよう硝酸酸性チタニアゾルを分散させたものに、同じく水-エタノール50/50の重量比の液に酸化珪素含有量10重量%になるよう硝酸酸性シリカゾルを分散させたものを等量加え、光触媒層塗布液を調製した。この液を使用して接着層と同様の条件で成膜し光触媒層を担持させ、光触媒担持フィルム(A)とした。同様な方法で、接着層と光触媒層を成膜温度と乾燥

条件を変えて他のフィルム材質に成膜し、鐘淵化学（株）製アクリル系フィルム「サンデュレン 008NCT」50  $\mu$ m厚（B）、住友ベークライト製硬質塩ビフィルム50  $\mu$ m厚（C）、を使用して光触媒担持フィルムを作成した。

#### 実施例2 光触媒担持フィルムをラミネートした鉄板の製造

実施例1で得られた光触媒担持フィルム（A）を、厚み1mmの鉄板を5×5cmに切り出したものの表面にアクリル系接着剤をプライマーとして塗布乾燥したものの上に張りつけ、温度120℃で圧力50kg/cm<sup>2</sup>を10秒間加える操作を5回繰り返してエアー抜きを行った後、同じ温度で50kg/cm<sup>2</sup>で2分、100kg/cm<sup>2</sup>で2分、150kg/cm<sup>2</sup>で1分の温度圧力で加熱加圧した後、加圧したまま50℃以下に冷却して、光触媒担持フィルムをラミネートした鉄板とした。（サンプル1）

#### 実施例3 光触媒担持フィルムをラミネートしたアルミ板の製造

実施例1で得られた光触媒担持フィルム（A）を、アルミ板1mm厚みのものの表面にアクリル系接着剤をプライマーとして塗布乾燥し5×5cmに切り出したものの上に張りつけ、実施例2と同様のラミネート方法により、光触媒担持フィルムをラミネートしたアルミ板とした。（サンプル2）

#### 実施例4 光触媒担持フィルムをラミネートしたステンレス板の製造

実施例1で得られた光触媒担持フィルム（A）を、SUS-304板の1mm厚みのものの表面にアクリル系接着剤をプライマーとして塗布乾燥し5×5cmに切り出したものの上に張りつけ、実施例2と同様のラミネート方法により、光触媒担持フィルムをラミネートしたステンレス板とした。（サンプル3）

#### 実施例5 光触媒担持フィルムをラミネートした塗装鋼板の製造

実施例1で得られた光触媒担持フィルム（B）を、アクリル系塗料を焼き付け塗装した厚み0.3mm、幅60cm、長さ1mの塗装鋼板に加熱加圧ロー

ルラミネート装置を使用してニップ圧力  $5 \text{ kg/cm}$ 、ラミネーションロールでのシート表面温度  $150^\circ\text{C}$ 、シート送り速度  $10 \text{ m/分}$  でラミネートし、光触媒担持フィルムをラミネートした塗装鋼板とした。このラミネート加工塗装鋼板を  $5 \times 5 \text{ cm}$  に切り出し測定用サンプルとした。(サンプル 4)

#### 実施例 6 光触媒担持フィルムをラミネートした塗装アルミ板の製造

実施例 1 で得られた光触媒担持フィルム (B) を、アクリル系塗料を焼き付け塗装した厚み  $1 \text{ mm}$  の  $5 \times 5 \text{ cm}$  に切り出した塗装アルミ板に張り合わせ、実施例 2 と同様の条件で処理して、光触媒担持フィルムをラミネートした塗装アルミ板とした。(サンプル 5)

#### 実施例 7 光触媒担持フィルムをラミネートした塩ビ被覆鋼板の製造

実施例 1 で得られた光触媒担持フィルム (C) を、塩化ビニル樹脂を被覆した厚み  $1 \text{ mm}$  の  $5 \times 5 \text{ cm}$  に切り出した塩ビ被覆鋼板に張り合わせ、 $50 \text{ kg/cm}^2$  で  $10$  秒間  $4 \sim 5$  回加圧処理してエア抜きを行った後、同じ温度で  $50 \text{ kg/cm}^2$  で  $30$  秒、 $100 \text{ kg/cm}^2$  で  $1$  分、 $150 \text{ kg/cm}^2$  で  $30$  秒の温度圧力で加熱加圧した後、加圧したまま  $50^\circ\text{C}$  以下に冷却して、光触媒担持フィルムをラミネートした塩ビ被覆鋼板とした。(サンプル 6)

実施例 8 光触媒担持フィルムをラミネートしたポリエステル被覆鋼板の製造 実施例 1 で得られた光触媒担持フィルム (C) を、ポリエステル樹脂を被覆した厚み  $1 \text{ mm}$  の  $5 \times 5 \text{ cm}$  に切り出したポリエステル被覆鋼板に実施例 7 と同様の方法により張り合わせ、光触媒担持フィルムをラミネートしたポリエステル被覆鋼板とした。(サンプル 7)

#### 実施例 9 銅添加光触媒担持フィルムをラミネートした鉄板

界面活性剤の存在下、水-エタノール  $50/50$  の重量比の液に酸化チタン含有量  $10$  重量%になるよう硝酸酸性チタニアゾルを分散させたものに、同じ



く水-エタノール50/50の重量比の液に酸化珪素含有量10重量%になるよう硝酸酸性シリカゾルを分散させたものを等量加え、さらに硝酸銅水和物を酸化チタンに対して金属銅として0.1重量%になるように加えて溶解させ、光触媒層塗布液を調製した以外は実施例1の(A)に使用したフィルム、原料、製造方法により、接着層と光触媒層を塗布した光触媒担持フィルムを製造した。この光触媒担持フィルムを、厚み1mmの鉄板を5×5cmに切り出したものに実施例2と同様の方法により張りつけ銅添加光触媒担持フィルムをラミネートした鉄板とした。(サンプル8)

#### 実施例10 照明器具用反射板

実施例5で作製した光触媒担持フィルムをラミネートした塗装鋼板を使用して蛍光灯用の反射板を作成し、5×5cmに切り出して特性評価用サンプルとした。(サンプル9)

#### 実施例11 屋外看板

実施例5で作成した光触媒担持フィルムをラミネートした塗装鋼板を使用して屋外看板を作製した。耐汚染性の評価を後述の方法によって行った結果評価はAであったのに対して、光触媒を担持していないフィルムをラミネートして得られる塗装鋼板を使用して同様の屋外看板を作製して同様に耐汚染性を評価した場合は評価Dであった。

#### 実施例12 冷蔵庫

実施例9で作成した光触媒担持フィルムをラミネートした鉄板を使用して冷蔵庫の野菜室ケースに入れるボックスを作成し、そのボックス中で東芝ライテック製光触媒用蛍光ランプエコクリーン(FC2BLB/200T12)を3本点灯し、人参5本、キャベツ2個、トマト10個、キュウリ10本、ホウレンソウ1束、ピーマン10個を裸のまま入れ、3日毎に新しい同種同数の野菜と交換して貯蔵した。光触媒を担持していないフィルムをラミネートした鉄板

を使用して同じ大きさのボックスを作製し、そのボックス中で東芝ライテック製光触媒用蛍光ランプエコクリーン（FC2BLB/200T12）を3本同様に点灯し、同種同数の野菜を裸のまま入れ、同じように3日毎に新しい同種同数の野菜と交換して貯蔵した。その結果、光触媒担持フィルムをラミネートした鉄板で作成した野菜ボックスでは、カビの発生やヨゴレが目視で殆ど観察されなかったのに対して、光触媒を担持していないフィルムをラミネートした鉄板で作成した野菜ボックスでは、明らかにカビの発生とヨゴレの付着が顕著に認められた。

### 実施例 13 ガードレール

実施例5で作成した光触媒担持フィルムをラミネートした塗装鋼板を使用して道路用ガードレールを試作し、後述の耐汚染性の評価を行った。光触媒を担持していないフィルムをラミネートした塗装鋼板を使用して同様に道路用ガードレールを試作して耐汚染性の評価を行った。その結果、光触媒担持フィルムをラミネートした塗装鋼板を使用したガードレールでは評価Aであったのに対して、光触媒を担持していないフィルムをラミネートした塗装鋼板を使用したガードレールでは評価Dであった。

### 実施例 14 道路標識

実施例5で作成した光触媒担持フィルムをラミネートした塗装鋼板を使用して道路標識と同じ大きさの標識を試作し、後述する耐汚染性の評価を行った。光触媒を担持していないフィルムをラミネートした塗装鋼板を使用して同じように道路標識と同じ大きさの標識を試作し、同様に耐汚染性の評価を行った。その結果、光触媒担持フィルムをラミネートした塗装鋼板を使用して試作した道路標識では評価Bであったのに対して、光触媒を担持していないフィルムをラミネートした塗装鋼板を使用して試作した道路標識では評価Dであった。

### 実施例 15 ラミネート加工鋼板の耐久性の評価

実施例 13 で試作したガードレールを一年間屋外に設置した後、後述の付着性の評価を 10 ケ所の異なる箇所で行った結果、4 ケ所で 8 点、6 ケ所で 10 点であった。

#### 比較例 1

実施例 1 に示した三菱レイヨン（株）製アクリル樹脂フィルム「アクリプレン HBS-006」の  $50\ \mu\text{m}$  厚みのものを実施例 2 と同一の方法により、厚み  $1\text{ mm}$  の鉄板を  $5 \times 5\text{ cm}$  に切り出したものに張りつけ PET フィルムをラミネートした鉄板とした。

#### 比較例 2

実施例 1 に示した三菱レイヨン製アクリル系フィルム「アクリプレン HBS-006」の  $50\ \mu\text{m}$  厚みのものを、アクリル系塗料を焼き付け塗装した厚み  $1\text{ mm}$  の  $5 \times 5\text{ cm}$  に切り出した塗装鋼板に張り合わせ、実施例 2 と同一の条件と方法により、アクリルフィルムをラミネートした塗装鋼板とした。

#### 比較例 3

実施例 1 に示した住友ベークライト製硬質塩ビフィルムの  $50\ \mu\text{m}$  厚みのものを、塩化ビニル樹脂を被覆した厚み  $1\text{ mm}$  の  $5 \times 5\text{ cm}$  に切り出した塩ビ被覆鋼板に張り合わせ、実施例 5 と同一の条件と方法により、塩ビフィルムをラミネートした塩ビ被覆鋼板とした。

#### 比較例 4

WO 97-134 に記載された実施例 48 に準じて、接着層用の塗布液としてシリコン含有量 20% のアクリルシリコン樹脂エマルジョン水溶液に乾燥接着層中の  $\text{SiO}_2$  含有量が 10% となるよう触媒化成（株）製カタロイド SI-350 を添加して全体としての乾燥固形分を 20% に調整した。また光触媒層塗布液として、日本エアロジル社の光触媒用酸化チタン P-25 を固形分と

して30%、触媒化成(株)製シリカゾルカタロイドS I-30を固形分として20%、日産化学(株)製アルミナゾルー200を乾燥固形分として10%、シリコン含有量20重量%のアクリルシリコン樹脂エマルジョン水溶液を不揮発残分として35%、シランカップリング剤として日本ユニカー(株)製トリ(β-メトキシエトキシ)ビニルシランを不揮発残分として5%を、全体として10%の乾燥残分になるよう調製した。これらの塗布液を用いて、康井精機(株)製マイクログラビア印刷機を使用して三菱レイヨン(株)製アクリルフイルム「アクリプレンHBS-006」50μm厚のフィルムに塗布したが、接着層の乾燥硬化が不十分で成膜することはできなかった。そこで、卓上型バーコーターで同じ接着層の塗布液と光触媒層の塗布液を使用して三菱レイヨン(株)製の上述のアクリルフイルム上に塗工し、乾燥温度80℃で乾燥したが、乾燥時間は1時間必要であった。この光触媒担持アクリルフイルムを、厚み1mmのポリエステル樹脂塗装鋼板を5×5cmに切り出したものの表面に張りつけ、実施例2と同様の方法と条件により熱ラミネート加工した。この光触媒担持フィルムを熱ラミネート加工したポリエステル樹脂塗装鋼板の耐汚染性、油分解活性、抗菌性、防カビ性、付着性、耐久性は上記表1に示したとおり、油分解活性、耐久性等において劣っていた。このように、接着層塗布液にシランカップリング剤を含有することなく調製されたこの光触媒担持フィルムの塗装鋼板への適用は不適切なものであった。

#### 実施例16

光触媒担持フィルムをラミネートしたポリカーボネート樹脂

実施例1で得られた光触媒担持フィルム(A)を、東洋精機製作所製の熱板プレス装置を使用して、室温で圧力50kg/cm<sup>2</sup>を10秒間加える操作を5回繰り返してエア抜きを行った後、120℃に昇温して50kg/cm<sup>2</sup>で2分、同じ温度で100kg/cm<sup>2</sup>で2分、150kg/cm<sup>2</sup>で1分の温度圧力で加熱加圧した後、加圧したまま50℃以下に冷却して、筒中プラスチック(株)製ポリカーボネート樹脂板ポリカエースEC100の3mm厚み

を  $10 \times 10$  cm 角に切り出したものに張りつけ光触媒担持フィルムをラミネートしたポリカーボネート板とした。このサンプルの可視光に対するヘイズ率は 0.7%、全光線透過率は 90.2% であり極めて透明性の高いものであった。  
(サンプル 10)

#### 実施例 17 光触媒担持フィルムをラミネートした塩化ビニル樹脂

実施例 1 で得られた光触媒担持フィルム (C) を、実施例 2 と同じ方法と条件で、積水化学 (株) 製透明硬質ポリ塩化ビニル樹脂板の 3 mm 厚みを  $10 \times 10$  cm 角に切り出したものに張りつけ光触媒フィルムをラミネートした硬質塩化ビニル板とした。(サンプル 11)

#### 実施例 18 光触媒担持フィルムをラミネートしたアクリル樹脂

実施例 1 で得られた光触媒担持フィルム (A) を、実施例 2 と同一の装置により旭化成 (株) 製アクリル板デラグラス A No. 999 の 3 mm 厚みを  $10 \times 10$  cm 角に切り出したものに張りつけ、加熱プレス装置を使用して、 $140^{\circ}\text{C}$  で 10 分間  $160 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で熱プレスして光触媒フィルムをラミネートしたアクリル樹脂板とした。(サンプル 12)

#### 実施例 19 光触媒担持フィルムをラミネートした ABS 樹脂

実施例 1 で得られた光触媒担持フィルム (B) の裏面に、宇部サイコン (株) 製 ABS 樹脂サイコラック EX 215 の 3 mm 厚みの板を  $10 \times 10$  cm 角に切り出したものに張りつけ加熱プレス装置を使用して、 $120^{\circ}\text{C}$  で 10 分間  $160 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で熱プレスして光触媒フィルムをラミネートした ABS 樹脂板とした。(サンプル 13)

#### 実施例 20 光触媒担持フィルムをラミネートした HIPS 樹脂

実施例 1 で得られた光触媒担持フィルム (B) の裏面に、出光石油化学 (株) 製 HIPS 樹脂出光スチロール HT-54 の 3 mm 厚みの板を  $10 \times 10$  cm

角に切り出したものに張りつけ加熱プレス装置を使用して、 $100^{\circ}\text{C}$ で10分間 $160\text{ kg/cm}^2$ の圧力で熱プレスして光触媒フィルムをラミネートしたABS樹脂板とした。(サンプル14)

#### 実施例21 銅添加光触媒担持フィルムをラミネートした塩化ビニル樹脂

実施例1において、光触媒層の塗布液中に、酸化チタンに対して0.01重量%の硝酸銅水和物を添加溶解したものを使用すること以外は実施例1と同様な方法と装置により、三菱レイヨン(株)製アクリル系フィルム「アクリプレンHBS-006」の $50\mu\text{m}$ 厚みのフィルムをベースフィルムとする光触媒担持フィルムを作成した。この光触媒担持アクリル樹脂系フィルムを、実施例3と同じ方法と条件で積水化学(株)製透明硬質ポリ塩化ビニル樹脂板の3mm厚みを $10\times 10\text{ cm}$ 角に切り出したものに張りつけ銅添加光触媒フィルムラミネートした硬質塩化ビニル板とした。(サンプル15)

#### 実施例22 光触媒フィルムをラミネートしたABS樹脂板を使用した洗面化粧台

実施例19で使用したのと同じ光触媒担持フィルムとABS樹脂を使用し、熱ロールラミネート装置を使用してニップ圧力 $3\text{ kg/cm}$ 、ラミネーションロールでのシート表面温度 $130^{\circ}\text{C}$ 、シート送り速度 $10\text{ m/分}$ でラミネートしたABS樹脂板を使用して、洗面化粧台の下部の観音開き戸を試作した。評価にはこの板から $5\times 5\text{ cm}$ に切りだした試料を使用した。(サンプル16)

#### 実施例23 光触媒フィルムをラミネートしたアクリル板を使用した屋外看板

アクリル樹脂板に住友3M社製の屋外表示板用の着色塩化ビニル製マーキングフィルムで看板用の文字型に切り抜いたものを貼り付け、その上に実施例1で試作した光触媒担持フィルム(C)を、実施例8と同様の方法によりニップ圧力 $3\text{ kg/cm}$ 、ラミネーションロールでのシート表面温度 $120^{\circ}\text{C}$ 、シー

ト送り速度 10 m/分でラミネートしたアクリル樹脂板を使用した屋外看板を試作した。評価にはこの板から 5 × 5 cm に切りだした試料を使用した。(サンプル 17)

実施例 24 光触媒フィルムをラミネートしたポリエステル板からなるユニットバス

ポリエステル樹脂板に実施例 1 で試作した光触媒担持フィルム (C) を、実施例 8 と同様の方法によりニップ圧力 3 kg/cm、ラミネーションロールでのシート表面温度 120 °C、シート送り速度 10 m/分でラミネートしたポリエステル樹脂板を使用したユニットバス用樹脂板を試作した。評価にはこの板から 5 × 5 cm に切りだした試料を使用した。(サンプル 18)

実施例 25 光触媒フィルムをラミネートしたアクリル板からなる水槽

アクリル樹脂板に、実施例 1 で試作した光触媒フィルム (C) を熱ロールラミネート装置を使用して、ニップ圧力 3 kg/cm、ラミネーションロールでのシート表面温度 120 °C、シート送り速度 10 m/分でラミネートしたアクリル樹脂板を製造した。この光触媒担持フィルムをラミネート加工したアクリル樹脂板を使用して水槽を試作した。評価にはこの板から 5 × 5 cm に切りだした試料を使用した。(サンプル 19)

実施例 26

光触媒フィルムをラミネートした HIPS 板からなるシステムキッチン用収納扉 HIPS 樹脂板に、実施例 1 で製造した光触媒フィルム (C) を熱ロールラミネート装置を使用して、ニップ圧力 3 kg/cm、ラミネーションロールでのシート表面温度 120 °C、シート送り速度 10 m/分でラミネートした HIPS 樹脂板を製造した。この光触媒担持フィルムをラミネート加工した HIPS 樹脂板を使用してシステムキッチン用収納扉を試作した。30 cm × 30 cm のサンプルを既存のシステムキッチンの扉に貼っておいた所、6 ヶ月経過後で

光触媒フィルムをラミネートしたHIPS板を張り付けた部分の耐汚染性を分光色差計で測定した変色度で見た評価では、 $\Delta E$ の変化値で4.5であったのに対して、光触媒フィルムをラミネートしていない壁紙の部分は、 $\Delta E$ の変化値で16.5であり、汚染がより進行していた。

#### 実施例27 光触媒フィルムをラミネートした塩ビシートからなる壁紙

発泡剤を添加した壁紙用塩ビシートに、実施例1で製造した光触媒フィルム(C)をエンボスロールを取り付けた熱ロールラミネート装置を使用して、ニップ圧力3kg/cm、エンボスロールでのシート表面温度140℃、シート送り速度10m/分でラミネートした発泡塩ビ壁紙を製造した。1m×1mのサンプルを室内の壁に貼っておいた所、6ヶ月経過後で光触媒フィルムをラミネートした壁紙を張り付けた部分の耐汚染性を分光色差計で測定した変色度で見た評価では、 $\Delta E$ の変化値で6.5であったのに対して、光触媒フィルムをラミネートしていない壁紙の部分は、 $\Delta E$ の変化値で26.5であり、汚染がより進行していた。

#### 実施例28 光触媒フィルムをラミネートした食品トレー

厚さ0.5mmのポリプロピレンシートの表面をコロナ放電処理した面にウレタン系接着剤を塗布した後、実施例1で試作した光触媒フィルム(A)を熱ロールラミネート装置を使用して、ニップ圧力3kg/cm、ラミネーションロールでのシート表面温度140℃、シート送り速度10m/分で光触媒フィルムをラミネートしたポリプロピレンシートを製造した。このシートを更に加熱プレス加工して、食品販売用のトレーを試作した。このトレー(縦25cm×横10cm×深さ3cm)に牛肉200gを入れポリエチレンのラップフィルムで覆い温度20℃の恒温槽中で10Wの蛍光灯を4本15cmの距離で照射した中に入れ、光触媒フィルムをラミネートしていないポリプロピレン製のトレーに同様に牛肉を入れたものと一緒に保管した。光触媒フィルムをラミネートしていないトレーのものは、4時間経過後で既に黒く変色し少し腐敗臭がした



のに対して、光触媒フィルムをラミネートしたものでは4時間経過後でも殆ど腐敗臭はなく変色の程度も少なかった。

#### 実施例 29 光触媒フィルムをラミネートした包装用フィルム

ポリエチレンフィルムの表面を実施例 14 と同様にコロナ放電処理しアクリル系接着剤を塗布した後に、実施例 1 で試作した光触媒フィルム (A) を熱ロールラミネート装置を使用して、ニップ圧力  $3 \text{ kg/cm}$ 、ラミネーションロールでのシート表面温度  $130^\circ\text{C}$ 、シート送り速度  $10 \text{ m/分}$  で光触媒フィルムをラミネートしたポリエチレンシートを製造した。このポリエチレンシートを使用して、ほうれん草を1束つつみ、 $15 \text{ W}$ の蛍光灯3本照射下で、光触媒フィルムをラミネートしていないポリエチレンフィルムでつつんだほうれん草と比較した。4時間経過後では光触媒フィルムでラミネートしたポリエチレンフィルムで包んだほうれん草は殆ど変色がなかったのに対して、光触媒フィルムをラミネートしていないポリエチレンフィルムでつつんだほうれん草は、濃い緑色に変色し萎れていた。ほうれん草から発散されるエチレンガスが分解されたためと考えられる。

#### 比較例 5

三菱レイヨン (株) 製アクリル系フィルム「アクリプレン HBS-006」厚み  $50 \mu\text{m}$  のフィルムを、実施例 16 と同一の方法と条件により、筒中プラスチック (株) 製ポリカーボネート樹脂板ポリカエース ECK100 の  $3 \text{ mm}$  厚みを  $5 \times 5 \text{ cm}$  に切り出したものに張りつけアクリルフィルムをラミネートしたポリカーボネート板とした。

#### 比較例 6

鐘淵化学 (株) 製アクリル系フィルム「サンデュレン 008NCP」の  $50 \mu\text{m}$  厚みのものを、旭化成 (株) 製デラグラス A No. 999 の  $3 \text{ mm}$  厚みを  $5 \times 5 \text{ cm}$  角に切り出したものに張りつけ加熱プレス装置を使用して、実施

例 18 と同一の条件と方法により熱プレスしてアクリルフィルムをラミネートしたアクリル樹脂板とした。

#### 比較例 7

住友ベークライト製硬質塩ビフィルムの  $50\ \mu\text{m}$  厚みのものを、積水化学（株）製透明硬質ポリ塩化ビニル樹脂板の  $3\text{mm}$  厚みを  $5\times 5\text{cm}$  角に切り出したものに実施例 17 と同一の方法と条件により張り付け塩ビフィルムをラミネートした硬質塩化ビニル板とした。

#### 比較例 8

比較例 4 に準じて調整した接着層の塗布液と光触媒層の塗布液を、卓上型バーコーターを使用して三菱レイヨン（株）製の上述のアクリルフィルム上に塗工し乾燥した光触媒担持アクリルフィルムを、筒中プラスチック（株）製ポリカーボネート樹脂板ポリカエース EC100 の  $3\text{mm}$  厚みを  $10\times 10\text{cm}$  角に切り出したものに張りつけ、実施例 14 と同様の方法と条件により熱ラミネート加工した。この熱ラミネート加工したポリカーボネート樹脂板の耐汚染性、油分解活性、抗菌性、防カビ性、付着性、耐久性は表 1 に示した通りである。このサンプルでは光触媒活性及び耐久性に劣っていた。このように、接着層塗布液にシランカップリング剤を含有することなく調製されたこの光触媒担持フィルムの透明ポリカーボネートへの適用は不適切なものであった。

表 1

サンプル No	耐汚染性	油分解活性	抗菌性	防カビ性	付着性	耐久性
サンプル 1	B	A	B	B	1 0	1 0
サンプル 2	B	A	B	B	1 0	1 0
サンプル 3	B	A	B	B	1 0	1 0
サンプル 4	B	B	B	B	1 0	1 0
サンプル 5	B	B	B	B	1 0	1 0
サンプル 6	B	C	B	B	1 0	1 0
サンプル 7	B	C	B	B	1 0	1 0
サンプル 8	B	A	A	A	1 0	1 0
サンプル 9	B	B	B	B	1 0	1 0
サンプル 1 0	B	B	B	B	1 0	1 0
サンプル 1 1	B	C	B	B	1 0	1 0
サンプル 1 2	B	B	B	B	1 0	1 0
サンプル 1 3	B	B	B	B	1 0	1 0
サンプル 1 4	B	B	B	B	1 0	1 0
サンプル 1 5	B	B	A	A	1 0	1 0
サンプル 1 6	B	B	B	B	1 0	1 0
サンプル 1 7	B	C	B	B	1 0	1 0
サンプル 1 8	B	C	B	B	1 0	1 0
サンプル 1 9	B	B	B	B	1 0	1 0
比較例 1	D	E	E	C	—	—
比較例 2	D	E	E	C	—	—
比較例 3	D	E	E	C	—	—
比較例 4	D	D	C	C	1 0	6
比較例 5	D	E	E	C	—	—
比較例 6	D	E	E	C	—	—
比較例 7	D	E	E	C	—	—
比較例 8	D	D	C	C	1 0	6

## 産業上の利用可能性：

本発明の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体は、高い光触媒活性を有し、耐久性に優れ、防汚、抗菌、防カビ等を目的とする、屋外建築材料、屋内建材、道路周辺設置施設、屋外看板、屋外標識、家庭電気機器、各種照明器具、厨房、キッチン、トイレ、浴室に設置される機器や設備などに使用可能で、かつ価格性能比に優れている。また、本発明による接着層と光触媒層を設けた光触媒担持フィルムは、本発明の接着層塗布液、特に光触媒接着層用コーティング剤を用いて高分子樹脂フィルム上に塗布すると、プロ

ッキング等の問題がないため、生産性も高く毎分数十m以上の速度で成膜できる上に、この光触媒担持フィルムを各種金属板又は樹脂構造体にラミネート加工する際も光触媒活性が低下することがないので、加工条件を最適化することによって毎分数m以上の高速度で加工できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 光触媒担持フィルムを、加熱加圧処理によって金属板又は樹脂基体の表面にラミネート加工することにより得られ、かつ大気中温度  $25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $70\%$  の状態で  $\text{UV-A}$  領域の紫外線を  $3\text{ mW}/\text{cm}^2$  照射した時にトリオレインを  $5\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{日}$  以上分解し得る光触媒活性を有することを特徴とする金属板又は樹脂構造体。
2. 光触媒担持フィルムが、接着層を介して光触媒層が担持された高分子樹脂フィルムからなることを特徴とする請求項 1 記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体。
3. 高分子樹脂フィルムが、2 種以上の樹脂フィルムをラミネート加工したフィルムであることを特徴とする請求項 2 記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体。
4. 高分子樹脂フィルムが、ポリカーボネート樹脂、2 種以上のポリメチルメタクリレート樹脂又はポリアクリレート樹脂の共重合樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、又はセロファン樹脂の中から選ばれた樹脂であることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体。
5. 高分子樹脂フィルムの膜厚が、 $5 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 2 から 4 のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体。
6. 接着層が、硬化剤としてシランカップリング剤を含有する接着層塗布液の塗布により形成されることを特徴とする請求項 2 から 5 のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体。

7. 接着層塗布液として、ポリシロキサンを10～50重量%含有するシリコン変性樹脂、又は、コロイダルシリカを5～30重量%含有するシリコン変性樹脂を2～20重量%含む塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加した接着層塗布液を用いることを特徴とする請求項6記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体。

8. 接着層塗布液として、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物であるポリシロキサンを1～10重量%とシリカゾルを0.1～5重量%含む塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加した接着層塗布液を用いることを特徴とする請求項6記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体。

9. 接着層の厚みが、0.5～5  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項2から8のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体。

10. 光触媒層が、金属酸化物ゾルを固形分として1～10重量%、酸化チタンゾルを固形分として1～10重量%含有することを特徴とする請求項2から9のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体。

11. 光触媒層が、シリカゾルを1～10重量%、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物を1～10重量%、及び酸化チタンゾルを1～10重量%含有することを特徴とする請求項2から9のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体。

12. 光触媒層の厚みが、0.1～5  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項10又は11記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体。

13. 金属板が、鉄板、鋼板、アルミ板、アルミ合金板の中から選ばれた1種の金属板であることを特徴とする請求項1から12のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板。

14. 金属板が、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂の中から選ばれた1種又は2種以上の樹脂によって単一層又は複層被覆された樹脂被覆金属板、塗装金属板、又は珐瑯加工金属板であることを特徴とする請求項1から13のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板。

15. 金属板の形状が、板状、管状、又は波板状のものであることを特徴とする請求項1から14のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板。

16. 樹脂基体が、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、耐衝撃性変性ポリスチレン樹脂、アクリルブタジエンスチレン共重合樹脂、の中から選ばれた樹脂であることを特徴とする請求項1から12のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

17. 樹脂基体の形状が、板状、シート状、織布状、不織布状、樹脂含浸強化織布状、又は管状のものであることを特徴とする請求項1から12又は請求項16のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

18. 高分子樹脂フィルムに、硬化剤としてシランカップリング剤が添加された接着層塗布液を塗布・乾燥した後、この接着層に光触媒層塗布液を塗布・乾燥して、高分子樹脂フィルム上に接着層を介して光触媒層を担持した光触媒担持フィルムを調製し、この光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって金属板又は樹脂基体の表面にラミネート加工することを特徴とする光触媒担持フィルムがラミネート加工された請求項1から17のいずれか記載の金属板又は樹脂構造体の製造方法。

19. 請求項1から15のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した金属板又は樹脂構造体を、少なくとも一部に使用してなる照明器具用反射板、屋外看板もしくは屋外標示板、家庭用電気製品、ガードレール、又は道路標識。

20. 請求項1から12、請求項16から17のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体を、少なくとも一部に使用してなる屋外看板及び屋外標示板、電話ボックス、屋外用テント生地、洗面化粧台、ユニットバス、システムキッチン、観賞魚水槽、プラスチックケース、壁紙、食品トレイ、又は包装用フィルム。

21. 高分子樹脂フィルム上に接着層を介して光触媒が担持された光触媒高分子樹脂フィルムの調整に用いる光触媒接着層用コーティング剤であって、ポリシロキサンを10～50重量%含有するシリコン変性樹脂、又は、コロイダルシリカを5～30重量%含有するシリコン変性樹脂を2～20重量%含む接着層塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加したことを特徴とする光触媒接着層用コーティング剤。

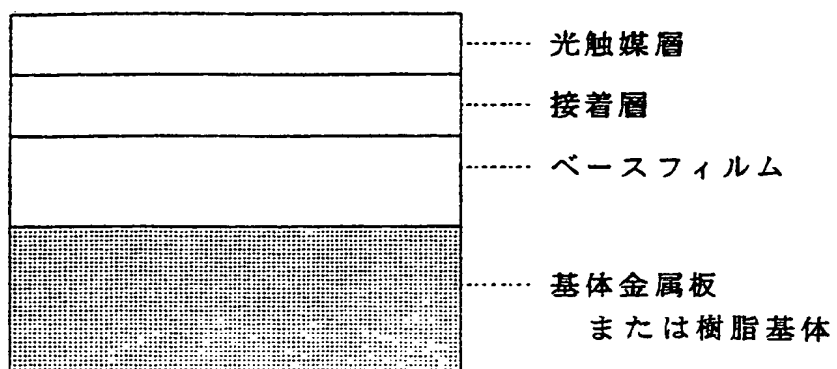
22. 高分子樹脂フィルム上に接着層を介して光触媒が担持された光触媒高分



子樹脂フィルムの調整に用いる光触媒接着層用コーティング剤であって、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物であるポリシロキサンを1～10重量%とシリカゾルを0.1～5重量%含む接着層塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加したことを特徴とする光触媒接着層コーティング剤。



第 1 図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04981

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> B32B15/08, B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> B32B15/08, B32B27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-1724, A (Titan Kogyo K.K.), 7 January, 1997 (07. 01. 97), Claims (Family: none)	1-22
A	JP, 9-57911, A (TOTO Ltd.), 4 March, 1997 (04. 03. 97), Claims (Family: none)	1-22
A	JP, 9-262481, A (Tao Inc.), 7 October, 1997 (07. 10. 97), Claims (Family: none)	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search  
 2 February, 1999 (02. 02. 99)

 Date of mailing of the international search report  
 9 February, 1999 (09. 02. 99)

 Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



f

v

1

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B 32 B 15/08, B 32 B 27/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B 32 B 15/08, B 32 B 27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-1724, A (チタン工業株式会社) 7. 1月. 1997 (07. 01. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	J P, 9-57911, A (東陶機器株式会社) 4. 3月. 1997 (04. 03. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	J P, 9-262481, A (株式会社タオ) 7. 10月. 1997 (07. 10. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 02. 99

国際調査報告の発送日

09.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鴨野 研一

印

4 F

7148

電話番号 03-3581-1101 内線 3431





Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

09/530196

Applicant's or agent's file reference Case No. 561	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP98/04981	International filing date (day/month/year) 05 November 1998 (05.11.1998)	Priority date (day/month/year) ✓ 07 November 1997 (07.11.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B32B 15/08, 27/00		
Applicant NIPPON SODA CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 02 April 1999 (02.04.1999)	Date of completion of this report 04 January 2000 (04.01.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP Japanese Patent Office, 4-3 Kasumigaseki 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No. (81-3) 3581 1101



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP98/04981

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP98/04981

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

A photocatalyst support film that has photocatalytic activity in which triolefin can be dissociated when irradiated with  $3\text{mW/cm}^2$  ultraviolet light in the UV-A range at an atmospheric temperature of 25 deg. C and relative humidity of 70% is not described by any of the documents cited in the international search report and it is not obvious to persons skilled in the art.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**